ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

[illegible] VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

[illegible] VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

149. BAND, [illegible]. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben [illegible] 1930

Printed in Germany

Inhalt

Bücherschau

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Fr. Hein und *H. Schramm*, Zur Kenntnis des Zinkäthyls. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 30.)

Hans Kroepelin, Über die Strömung von Kolloiden, die Zähigkeits[illegible] zeigen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 30.)

Nikolai Schilow, *Helene Schatunowskaja* und *Konstantin Tschmutow*, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI. Studien über Kohleoberflächenoxyde. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 30.)

Ernst Cohen und *C. C. Coffin*, Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. (Vierte Mitteilung.) (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Sonderabdrucke, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder [illegible] bzw. Seiten umgebrochen werden, müssen den Herren Autoren [illegible] werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur [illegible] pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften vereinbarte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. [illegible], Leipzig C 1, Hospitalstr. 1 pt.

Über die Lösungen der Nitrate und der Salpetersäure.

Von

A. Hantzsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

I. Die spektralen Veränderungen verdünnter Kaliumnitratlösungen durch Fremdelektrolyte werden vom chemischen Standpunkt untersucht und als Solvatations- bzw. Desolvatations-Effekte erklärt. II. Durch neue Extinktionsmessungen an fast absolut ätherischen Salpetersäurelösungen wird gezeigt, dass letztere kontinuierlich absorbieren, während selektive Absorption nur bei merklich wasserhaltigen Lösungen auftritt. Daher kann das Spektrum der fast absolut ätherischen Salpetersäure als Bezugs-(Normal-)Spektrum für die Absorption der monomolaren Pseudosäure O_2NOH zur Ableitung der Salpetersäuregleichgewichte benutzt werden.

Die optischen Untersuchungen der Salpetersäure, ihrer Salze und Ester sind bekanntlich wegen deren günstigen spektralen Eigenschaften im Ultraviolett von grundlegender Bedeutung für die Theorie der starken Elektrolyte. Nach den ersten Arbeiten von K. Schaefer[1]) und A. Hantzsch[2]) sind die Ursachen der starken Veränderungen ihrer Lichtabsorption rein chemischer Art: Die esterähnlich absorbierende Säure ist auch ähnlich ihren Estern $O_2N.OC_nH_{2n+1}$ konstituiert und daher nicht nach A. Werners Komplexformel eine echte Säure $[NO_3]H$, sondern eine Pseudosäure $O_2N.OH$; ihre mit steigender Verdünnung allmählich erreichte optische Identität mit ihren Alkalisalzen $[NO_3]Me$ wurde zuerst durch die Annahme ihres Übergangs in die echte Säure $[NO_3]H$ erklärt. Aber nachdem gefunden wurde, dass auch alle anderen Sauerstoffsäuren hydroxylhaltige Pseudosäuren $X.OH$ sind, dass also echte Säuren mit freiem Wasserstoffion überhaupt nicht existieren[3]), wurde diese Erklärung dahin modifiziert, dass wie alle anderen Säuren so auch die Salpetersäure in wässeriger

[1]) K. Schaefer, Z. anorg. Ch. **97**, 285. 1916. **98**, 70, 77. 1916. Z. wiss. Phot. **8**, 212. 1910. **17**, 193. 1918. Z. Elektrochem. **21**, 181. 1915. [2]) Nach den folgenden Arbeiten von A. Hantzsch: Z. Elektrochem. **24**, 201. 1918. **29**, 221. 1923. **30**, 194, 397. 1924. **31**, 167, 455. 1925. Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1544. 1919. **58**, 612, 941. 1925. **59**, 1096. 1926. **60**, 1933. 1927. Z. physikal. Ch. **134**, 406, 453. 1928. A. Hantzsch und Kurt Berger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1328. 1928. A. Hantzsch und F. Dürigen, Z. physikal. Ch. **134**, 413. 1928. Vgl. auch Louis P. Hammett, J. Am. chem. Soc. **50**, 2666. 1928. The theory of Acidity. [3]) Ber. Dtsch chem. Ges. **60**, 1933. 1927.

Lösung nicht als echte Säure existiert, sondern durch Addition des Wassers an das vermeintliche Wasserstoffion in das Hydroxoniumsalz $[NO_3][H_3O]$ übergeht. Hiernach hat also in meiner früheren Arbeit über die Gleichgewichte der Salpetersäure[1]) an Stelle der undissoziierten echten Säure deren Hydroxoniumsalz zu treten.

Im Unterschied zur chemischen Erklärung dieser Phänomene hat v. Halban dasselbe Problem physikalisch-chemisch neuerdings auch experimentell eingehend mittels der lichtelektrischen Methode behandelt. H. v. Halban und J. Eisenbrand[2]) untersuchten die Beeinflussung der Lichtabsorption von Nitratlösungen durch Salze der verschiedensten Kationen (die sogenannten Kationeneffekte), sodann die spektralen Veränderungen von wässerigen Salpetersäurelösungen mit der Konzentration, ferner die Gemische von Salpetersäure mit Schwefelsäure, Perchlorsäure und andere, und endlich auch die Salpetersäure in Äther, Eisessig und Hexan. Die Ergebnisse dieser Messungen sind von den Autoren mit Hilfe der Deformationstheorie[3]) und der Ionenassoziationshypothese von Bjerrum[4]) gedeutet und zum Teil für unvereinbar mit meinen chemischen Erklärungen gehalten worden.

Deshalb soll im folgenden meine Auffassung über die optische Veränderlichkeit der Lösungen der Nitrate und der Salpetersäure nochmals dargelegt werden. Zunächst ist über die Verschiebungen des Nitratbandes durch Fremdelektrolyte folgendes zu bemerken: Berücksichtigt man die durch Zugabe grosser Mengen von Fremdelektrolyten zu verdünnten Kaliumnitratlösungen erfolgenden doppelten Umsetzungen, so ergibt sich aus den Messungen von v. Halban und Eisenbrand für die Verschiebungen des Nitratbandes durch die untersuchten Ionen unter Einbeziehung des Kaliumions gegenüber der normalen Lage des Spektrums reiner verdünnter Kaliumnitratlösung, geordnet nach wachsender Ultraviolettlagerung, die folgende Reihe, wobei die Pfeile die Richtungen der an verdünnter Kaliumnitratlösung beobachteten Effekte durch Fremdelektrolyte veranschaulichen

$$Cs^+ < Rb^+ < NH_4^+ \leqq K^+ < Na^+ < Li^+ < OH_3^+.$$
$$\text{rot} \longleftarrow \qquad \longrightarrow \text{ultraviolett}$$

Aber während die genannten Autoren diese Verschiebungen des Nitratspektrums auf die Entstehung neuer Molekülgattungen, also

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 941. 1925. [2]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. 132, 401, 433. 1928. [3]) K. Fajans, Naturw. 11, 165. 1923. K. Fajans und G. Joos, Z. Physik 23, 31. 1924. [4]) Bjerrum, Medd. Danske Selsk. 7, Nr. 9, S. 3. 1926.

neuer absorbierender Teilchen, zurückführen und aus diesem Grunde die beobachteten Effekte als „individuelle Kationenwirkungen" bezeichnen, ist es chemisch einfacher, diese Effekte als Änderungen des Hydratisierungszustands zu deuten. Dafür spricht es auch, dass in derselben Reihenfolge bekanntlich auch das Wasserbindungsvermögen dieser Ionen wächst. Es handelt sich also bei diesen Salzwirkungen einfach um den bekannten hypsochromen Effekt, den die Sättigung eines Ionenfeldes mit Lösungsmittelmolekülen in vielen Fällen hervorruft[1]). Dass durch den Wechsel des Hydratisierungszustands mit wechselndem Kation auch die Hydration des Nitrations in zwar untergeordnetem Mass beeinflusst werden kann, möge nicht unerwähnt bleiben. Danach besteht auch kein prinzipieller Gegensatz zwischen qualitativ verschiedenen Kationen- und quantitativ verschiedenen Anioneneffekten, wie dies nach v. Halban und Eisenbrand der Fall sein soll. Auch die Kationeneffekte, wenigstens der bisher untersuchten Alkali- und Erdalkali-Ionen sind, als Hydratisierungseffekte aufgefasst, nur graduell verschieden. Über die Anioneneffekte sind wir nur insoweit der gleichen Ansicht wie v. Halban und Eisenbrand, als über sie wegen ihrer verwickelten Natur und mangels experimentellen Materials Endgültiges nicht gesagt werden kann; doch werden auch diese letzteren[2]) optisch zum Teil als Solvatations- bzw. Desolvatationsvorgänge aufzufassen sein, wie dies der eine[3]) von uns an den Jod- und Bromionen nachgewiesen hat. Denn da hiernach die Halogenionen in wässeriger Lösung sicher hydratisiert (und wahrscheinlich als Tetraquoionen vorhanden) sind, so wird dasselbe auch für das Nitration gelten.

[1]) Der Effekt des Lithiumchlorids ist dagegen nicht auf dessen Eigenabsorption, sondern auf Dehydration zurückzuführen; denn selbst konzentrierteste Lösungen des Salzes absorbieren nach Feststellungen des einen von uns (A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926) in völlig reinem Zustand nicht merklich, was deshalb hervorgehoben sei, weil G. Hüttig (Z. Elektrochem. **31**, 397. 1925) an konzentrierten wässerigen Lösungen von *LiCl* selektive Absorption gefunden hatte und dies auch später (Z. Elektrochem. **34**, 16. 1928) nicht unbedingt auf Spuren von Verunreinigungen zurückgeführt hat. Doch ist von ihm inzwischen durch Privatmitteilung an A. Hantzsch zugegeben worden, dass die Diskrepanz der gegensätzlichen Resultate wohl nur davon herrühre, dass es ihm und seinen Mitarbeitern nicht gelungen sei, ein völlig reines Salz herzustellen. [2]) Übrigens dürften die Anioneneffekte von ebenso allgemeiner Bedeutung sein wie die Kationeneffekte; denn letztere werden ja nicht isoliert beobachtet, sondern sind stets durch die Gegenwart und die Variation der Anionen im Substrat spezifisch modifiziert. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926. **58**, 612. 1925.

Allein da das komplizierter zusammengesetzte Nitration im Unterschied zu den einfacheren, in den kristallisierten bzw. festen Alkalichloriden und -bromiden praktisch durchlässigen Halogenionen, bereits in den geschmolzenen und kristallisierten Alkalinitraten stark selektiv absorbiert, so werden die optischen Veränderungen des Nitrations durch Hydratation erst in verdünnten Lösungen deutlich nachzuweisen sein. Denn auch in der homologen Reihe der Alkylnitrate $O_2NO.C_nH_{2n+1}$ verändert sich die Absorption — und zwar symbat mit steigender Grösse der Alkyle — merklich nur im äussersten Ultraviolett; was natürlich, da die Alkyle an sich, z. B. in den Alkoholen, in diesem Gebiet noch durchlässig sind, nur davon herrühren kann, dass sie indirekt die Absorption der chromophoren Nitrogruppe durch Solvatation etwas verändern. Auch ist diese Veränderung, obgleich die Extinktionskoeffizienten bisweilen um mehrere Hundert Prozent variieren, doch wegen der sonst kaum veränderten Gesamtabsorption chemisch von relativ geringer Bedeutung. Deshalb ist es auch zurückzuweisen, dass v. Halban und Eisenbrand derartige Differenzen der Extinktionskoeffizienten — bei sonstiger grosser Ähnlichkeit der Absorption — für so wesentlich erklären, um dadurch meine Schlüsse zu diskreditieren.

Ebensowenig wird durch die Veränderungen des Nitrations in wässeriger Lösung durch Fremdsalze eine optische Wirksamkeit der Dissoziation erwiesen. Der von dem einen von uns früher aufgestellte Satz von der optischen Einflusslosigkeit des Dissoziationsvorgangs bleibt vollkommen gültig und ist keineswegs nach der von H. Ley[1]) geäusserten Ansicht eine „Zusatzhypothese" zur chemischen Theorie der Veränderlichkeit der Absorptionsspektren von A. Hantzsch, sondern eine auf zahlreichen Extinktionsmessungen begründete Tatsache, was übrigens auf Grund der modernen Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte noch mehr einleuchtet als auf Grund der klassischen Dissoziationstheorie. Auch den Schlussfolgerungen von H. v. Halban und Eisenbrand über den Zustand der Nitrate in Lösung können wir nach den vorstehenden Erläuterungen nicht zustimmen. Nach diesen Autoren sollen in den konzentrierten bzw. in den durch Zugabe von Fremdelektrolyten „künstlich konzentrierten" Nitratlösungen die Nitrationen zum Teil in einem von den in verdünnter Lösung anzunehmenden freien (normalen) Ionen optisch dis-

[1]) H. Ley, Z. anorg. Ch. **173**, 287. 1928.

kret unterschiedenen, aber nicht präzis definierbaren Zustand, nämlich in Form von assoziierten Ionenpaaren vorhanden sein.

Nach meiner Ansicht sind derartige spektrale Veränderungen weniger auf das Nitration selbst als vielmehr auf dessen selbst schon absorbierende Umgebung, oder genauer ausgedrückt, auf die Veränderungen der erwähnten Solvatkomplexe zurückzuführen, deren Struktur und Zusammensetzung mit der Konzentration mehr oder minder diskontinuierlich variieren kann. Somit erübrigt sich die Annahme einer bestimmten neuen Molekülgattung in den konzentrierten Lösungen der Nitrate.

H. v. Halban und J. Eisenbrand suchen ihre Messungsergebnisse auch zahlenmässig auf Grund der Bjerrumschen Assoziationshypothese auszuwerten. Hierzu ist nur zu bemerken, dass man nach Gronwall, la Mer und Sandved[1]) in der Theorie der Elektrolyte bei vollständiger Durchrechnung ohne die Bjerrumsche Vorstellung auskommen kann.

Dass die Lichtabsorption des Nitrations durch die verschiedensten Kationen etwas beeinflusst wird, wenn diese in genügender Konzentration zugegen sind, ist ebenso selbstverständlich, als dass die asymptotische Annäherung an die der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes entsprechenden Grenzkonzentrationen mit jeder Verfeinerung einer optischen Methode an Genauigkeit gewinnt. So kann natürlich mittels H. v. Halbans photoelektrischer Methode die strenge Konstanz der Lichtabsorption genauer und in noch grösseren Verdünnungen festgestellt werden. Diese photoelektrisch noch zu erfassenden Abweichungen von der strengen Gültigkeit des Beerschen Gesetzes sind aber chemisch einfach und anschaulich dadurch zu erklären, dass alle Stoffe — Nichtelektrolyte und Elektrolyte, einschliesslich deren Ionen — mit dem Lösungsmittel Solvate bzw. Hydrate bilden, und dass Solvatationsgrad und solvatisierter Anteil mit steigender Verdünnung wachsen. Dies ist auch schon längst z. B. in wässerigen Schwefeldioxydlösungen[2]) optisch festgestellt worden, in denen die Bildung der Oxydhydrate der hydratisierten Säure und ihrer hydratisierten Ionen mit zunehmender Verdünnung fortschreitet. Ebenso lassen sich also auch die optischen Veränderungen der Nitrat- und der Salpetersäurelösungen vom chemischen Standpunkt auf einfache, aber chemisch grundlegende Reaktionen, wie Hydratation, Solvata-

[1]) Gronwall, la Mer und Sandved, Physikal. Z. **29**, 358. 1928. [2]) K. Schaefer (mit H. Niggemann und W. Köhler), Z. Elektrochem. **21**, 181. 1915.

tion, Salzbildung usw. zurückführen, die, wie der eine von uns[1]) in vielen Arbeiten gezeigt hat, auch mittels der einfacheren Absorptionsmethode nachweisbar sind. Diese chemischen Vorgänge hat v. Halban wohl deshalb ausser acht gelassen, weil er die nur mit Hilfe seiner feineren lichtelektrischen Methode nachweissbaren Änderungen der Lichtabsorption lediglich vom Standpunkt der modernen physikalischen Lösungstheorie aus deutet, in denen atomistische Elementarvorgänge an Molekülen, Ionen usw. bereits eine wichtige Rolle spielen. Dass aber Solvatbildungen auch an den feineren Änderungen des Nitratspektrums beteiligt sein müssen, soll, weil dies v. Halban übergangen hat, an folgenden konstitutiv unveränderlichen Stoffen gezeigt werden. Wie H. Ley[2]) und gleichzeitig auch ich nachwies, absorbieren die Carbonsäureester in Wasser wesentlich schwächer als in indifferenten Medien, indem sie sich an der ungesättigten Carbonylgruppe hydratisieren; dass diese Annahme richtig ist, wird durch das gleiche Verhalten des Iminokohlensäureesters dadurch erwiesen, dass das in der gleichfalls schwächer absorbierenden wässerigen Lösung anzunehmende Hydrat (siehe Fig. 1) auch isoliert worden ist. Und am deutlichsten zeigt sich der optisch verschiedene Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel am Schwefelkohlenstoff auf Fig. 2, dessen charakteristisches Absorptionsband in der Lösung des gesättigten, chemisch indifferenten Hexans am stärksten ist und in der Reihenfolge

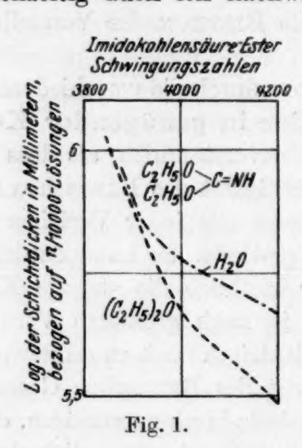


Fig. 1.

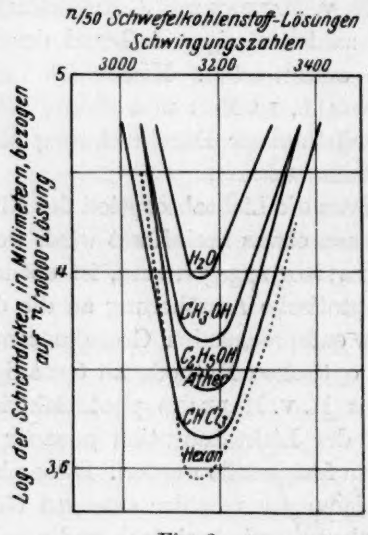


Fig. 2.

[1]) Loc. cit., S. 161. [2]) H. Ley, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, **510**. **1926**.

der Lösungsmittel C_6H_{14}, $CHCl_3$, $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5OH, CH_3OH, H_2O um so mehr geschwächt wird, je ungesättigter diese Lösungsmittel werden, d. h. je leichter sie Solvate bilden können. So ist auch ein Solvat des Wassers in Form des allerdings nur unter hohem Druck beständigen Hexahydrats CS_2, $6\,H_2O$[1]) isoliert worden.

Diese höher differenzierten physikalischen Begleiterscheinungen des Wechselspiels zwischen den Lösungsnachbarn, deren optische Konstanten von mannigfachen, in ihren gegenseitigen Wirkungen oft wenig isolierbaren mehr oder weniger elementaren Variablen abhängen, sind jedoch chemisch unwesentlich und verhüllen oft sogar die wesentlichsten chemischen Veränderungen.

Im Anschluss hieran muss noch besonders betont werden, dass auch Begriffe, wie „Prozente einer Abweichung", „Ähnlichkeit", „Grösse" bzw. „Grössenordnung eines Effekts" im Sinne der beiden verschiedenen Standpunkte sehr verschieden zu bewerten sind. Nach dem vorhergehenden sind geringe Abweichungen in gewissen Spektralgebieten chemisch von untergeordneter Bedeutung, selbst wenn ε um einige Hundert Prozent variiert, weil sie bei sonstiger Übereinstimmung der Absorption keine wesentlichen chemischen Änderungen anzeigen, während für die physikalischen Betrachtungen H. v. Halbans äusserst geringe Differenzen von Extinktionskoeffizienten noch berücksichtigt werden müssen. H. v. Halban und L. Ebert[2]) haben zwar die grosse theoretische Bedeutung der absoluten Grösse des Extinktionskoeffizienten hervorgehoben; gerade der ausserordentliche Variationsbereich dieser Werte hat sie veranlasst, die Veränderlichkeit der Absorption auf rein physikalische Ursachen und Wirkungen innerhalb der absorbierenden Lösung zu beziehen. Allein die in dem jeweiligen Betrag von ε enthaltene individuelle Aussage über das optisch im Ultraviolett reagierende Molekül oder Ion (d. h. der „physikalische" Bruchteil von ε) kann praktischer von dem der besonderen chemischen Reaktion korrespondierenden Anteil getrennt werden. So verdienstlich es also vom physikalischen Standpunkt aus ist, geringe Absorptionsunterschiede festzustellen, so kann doch durch solche Extinktionsmessungen vom chemischen Standpunkt aus eine unrichtige Vorstellung über die Veränderlichkeit der Absorption durch Lösungsmittel erweckt werden. Jedenfalls ist es von unseren chemischen, aber wohl auch von einem allgemeinen Standpunkt aus richtiger, vor allem zu-

---

[1]) Tammann und Krieger, Z. anorg. Ch. **146**, 179. 1925. [2]) H. v. Halban und L. Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924.

nächst die wesentlichen Änderungen der Lichtabsorption primär chemisch als Solvatations- und Desolvatationsvorgänge an den in Lösung befindlichen kationischen und anionischen Solvatsystemen aufzufassen. Man wird in vielen Fällen eine Lösung ausser durch ihre Konzentration chemisch auch durch ihre Zuordnung zu einer bestimmten Strukturgruppe von Solvatkomplexen charakterisieren können, da sich die Struktur ihrer Ionensolvatkomplexe über grössere Konzentrationsintervalle (z. B. beim Fortschreiten von verdünnten bis zu sehr konzentrierten Lösungen) erheblich und unter Umständen sogar diskontinuierlich verändern kann. Diese Strukturänderungen lassen sich deshalb optisch auch sinngemässer beurteilen, wenn man als unabhängige Variable nicht die molare Konzentration, sondern das Verhältnis der Molenbrüche der Komponenten solcher Systeme als Grundlage benutzt. Dies ist im Hinblick auf die oben besprochenen starken optischen Effekte der Chloride der Erdalkalien in Nitratlösungen besonders wichtig, da jene zu den typischen Hydratsalzen gehören, die sogar mehrere stabile Hydrate bilden. Bei der Beurteilung ihrer Effekte in absorbierenden Lösungen ist somit zu beachten, welcher Hydratationsgrad oder welches Konzentrationsverhältnis mehrerer in Lösung befindlicher Hydrate bei der betreffenden Konzentration bevorzugt ist. Danach werden in gewissen, besonders in den hohen Konzentrationen durch Salzzusätze optische Diskontinuitäten in absorbierenden Systemen auftreten können. Diese Einflüsse sind vor allem auch nicht zu vernachlässigen für die Erklärung des wichtigen, von H. v. Halban und seinen Mitarbeitern erörterten Problems der optischen Substituierbarkeit einer konzentrierten Nitratlösung durch eine verdünnte Nitratlösung, die durch Zusatz eines praktisch durchlässigen Elektrolyten auf gleiche Kationenkonzentration wie die konzentrierte Lösung aufgefüllt ist.

Nachdem begründet worden ist, dass die Lichtabsorption der Alkalinitrate in dem vorher erläuterten Sinne als optisch unveränderlich angesehen werden kann, sei nunmehr auf dieser Grundlage die Lichtabsorption der Salpetersäure und ihre Veränderungen durch Lösungsmittel behandelt, mit dem im voraus mitgeteilten Ergebnis, dass die von v. Halban für ungenau bzw. unrichtig erklärten Angaben von K. Schaefer zu dem Nachweis vollkommen genügen, dass die optisch esterähnliche Säure als Pseudosäure in wässeriger Lösung mit steigender Verdünnung deshalb optisch schliesslich mit den Lösungen ihrer Alkalisalze identisch wird, weil sie durch

Addition von Wasser — analog ihrem Übergang durch Ammoniak in Ammoniumnitrat — in Hydroxoniumnitrat übergegangen ist

$$NO_3H + H_2O \rightarrow [NO_3][H_3O].$$

So sind diese spektralen Veränderungen mit steigender Verdünnung nicht wie früher zu formulieren:

$$\underset{\psi\text{-Säure}}{O_2NOH} \rightarrow \underset{\text{echte Säure}}{[NO_3]H} \rightarrow \underset{\text{Ionen}}{NO'_3 + H^+},$$

sondern unter Mitwirkung des Wassers zunächst folgendermassen:

$$\overset{\text{I}}{O_2N-OH} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} \underset{\text{Hydroxoniumnitrat}}{\overset{\text{II}}{[NO_3]H_3O}} \leftrightarrows \overset{\text{III}}{NO_3^- + H_3O} \qquad (1)$$

und schliesslich durch weitere hydratisierende Wirkung von überschüssigem Wasser:

$$[NO_3][H_3O] \overset{H_2O}{\rightleftarrows} \underset{\text{Polyhydroxoniumnitrat}^{1)}}{[NO_3][H(OH_2)_n]} \rightleftarrows NO_3^- + [H(OH_2)_n]^+,$$

wonach mit wachsender Verdünnung beim Erreichen der Gültigkeitsgrenze des BEERschen Gesetzes die Bildung der stabilen, optisch konstanten Polyhydroxoniumnitrate vollendet ist. Hiernach ist auch die Bemerkung von H. v. HALBAN und J. EISENBRAND[2]) dahin zu berichtigen, dass z. B. in der 10 norm. Salpetersäure nicht etwa 50% nichtdissoziierter („echter") Säure $[NO_3]H$, sondern etwa 50% ihrer stabilen Polyhydroxoniumsalze vorhanden sind, deren optische Eigenschaften, wie schon aus obigem hervorgeht, aus den Spektren der verdünnten wässerigen Lösung der Salpetersäure und des Kaliumnitrats zu entnehmen sind. Unter Berücksichtigung dieser hiermit präzisierten Auffassung bleiben also unsere früheren Darlegungen vollkommen gültig. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND haben seinerzeit allerdings auf Grund ihrer Messungen auch in Salpetersäurelösungen ein durch Assoziation der Ionen NO_3^- und H_3O^+ entstehendes Ionenpaar als zweite absorbierende Molekülgattung angenommen, deren Vorhandensein etwa von der 10 norm. Säure an deutlich erkennbare, optische Diskontinuität verursachen soll. Damit sind aber mutatis mutandis, wie im folgenden gezeigt werde, diese Autoren zu ganz analogen Vorstellungen gelangt, wie sie von mir schon mehrfach ausdrücklich formuliert worden sind[3]). Denn was H. v. HALBAN und J. EISEN-

[1]) Z. physikal. Ch. **134**, 413. 1928. In dieser Formulierung ist die Solvatation des Nitrations der Einfachheit halber nicht berücksichtigt. [2]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, loc. cit., S. 442, Anm. 4. [3]) Siehe die auf S. 161 zitierten Arbeiten.

BRAND im Sinne BJERRUMS als assoziiertes Ionenpaar bezeichnen (von der statistischen Unsicherheit dieses Begriffs abgesehen), figuriert in gewissem Sinne in meinen Entwicklungen seit langem als Hydroxoniumnitrat. Man braucht nur die Gleichgewichte genannter Autoren[1]) in umgekehrter Reihenfolge zu schreiben, um zu bemerken, dass im Grunde auch H. v. HALBAN und J. EISENBRAND auf meine Auffassung zugekommen sind [vgl. die Gleichungen (1) auf S. 169 und (2)]

$$\underset{\text{I}}{NO_3H + H_2O} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{II} \\ \text{assoziiertes Ionenpaar}}}{NO_3^- \cdot H_3O^+} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{III} \\ \text{freies Nitration}}}{NO_3^- + H_3O^+}. \qquad (2)$$

Auch die Bemerkung von v. HALBAN und EISENBRAND[2]), dass die Stärke einer Säure wahrscheinlich mehr von der Lage des Gleichgewichts I $\rightleftarrows$ II als von der des Gleichgewichts II $\rightleftarrows$ III [Gleichung (1) und (2)] abhänge, umschreibt nur meine einfache chemisch begründete Auffassung, wonach die Stärke der Säuren durch deren Salzbildungstendenz bestimmt wird, was diese Autoren leider nicht erwähnt oder nicht bemerkt haben. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist jedoch der folgende. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND führen die Veränderlichkeit der Spektren auf die Absorptionstypen des zum Ionenpaar assoziierten Nitrations einerseits und des optisch hiervon diskret unterschiedenen freien Nitrations der verdünnten optisch konstanten Lösung andererseits zurück, wollen also die spektralen Änderungen auf den Vorgang II $\rightleftarrows$ III [Gleichung (2)] beziehen, während diese wesentlichen optischen Änderungen auf Grund der chemischen Theorie der Veränderlichkeit der Absorptionsspektren als konstitutionelle Effekte aufzufassen und auf den Vorgang I $\rightleftarrows$ II [Gleichung (1) und (2)] beschränkt sind. Die Dissoziation des Hydroxonium- bzw. Polyhydroxoniumnitrats bzw. die Desassoziation der assoziierten Ionenpaare in die „freien" Einzelionen bleibt hiernach optisch wirkungslos. Dies ist kürzlich auch zusammen mit F. DÜRIGEN[3]) durch Gegenüberstellung von refraktometrischer Konstanz und Konstanz der Leitfähigkeit von Säuren bestätigt worden.

Die Unmöglichkeit, die Spektren der wässerigen Salpetersäurelösungen unter Zuhilfenahme des Esterspektrums abzuleiten, ist nach uns auch von H. v. HALBAN und J. EISENBRAND erkannt und ausführlich erörtert worden. Ausser den geringfügigeren Veränderungen

[1]) Loc. cit., S. 446. [2]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, loc. cit., S. 453.
[3]) A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN, Z. physikal. Ch. 134, 413. 1928.

des Spektrums der Alkylnitrate durch Lösungsmitteleinflüsse (Solvatationseffekte) habe ich jedoch schon früher die mit steigender Grösse der Alkyle wachsende Beeinflussung der Nitrogruppe in den verschiedenen Alkylnitraten für erheblich genug gehalten, um deren Spektren als Bezugsspektrum abzulehnen, und deshalb mit Recht angenommen, dass das Spektrum der nichtdissoziierten Salpetersäure sich von dem ihrer Ester „wesentlich unterscheidet"; aber nicht wie H. v. HALBAN und J. EISENBRAND behaupten, deshalb, um die „Salpetersäurespektren" mit der Theorie von A. HANTZSCH „in Einklang zu bringen". Vielmehr habe ich die Absorption der ätherischen Salpetersäure deshalb als Norm für das Spektrum der nichtdissoziierten (Pseudo-)Säure annehmen dürfen, weil die Absorption der in Äther nichtleitenden, monomolar gelösten Säure, von geringen Solvatationseffekten abgesehen, mit ebensolcher Annäherung, wie dies H. v. HALBAN und J. EISENBRAND für die von ihnen untersuchte Lösung in Hexan beanspruchen, mit den wesentlichen optischen Eigenschaften des Moleküls $O_2N.OH$ identifiziert werden darf, da die Gleichgewichte der verdünnten (bis zu etwa 18 norm.) Säure auf dieser Grundlage von Dr. L. WOLF befriedigend abgeleitet werden konnten.

Aus dem Spektrum der homogenen Salpetersäure können aber aus zwei Gründen keine Schlüsse gezogen werden: erstens weil sie im Unterschied zu ihren Estern als Hydroxylverbindung assoziiert ist, und zweitens weil sie zufolge ihrer erheblichen Leitfähigkeit ausserdem noch das den oben besprochenen Nitracidiumsalzen analoge Nitracidiumnitrat enthält, das in der absoluten Säure ebenso dissoziiert ist wie das gleichfalls nicht isolierte Nitracidiumsulfat in absoluter Schwefelsäure, das in dem Gleichgewicht der absoluten Säure

$$(O_2NOH)_2 \rightleftarrows [ON(OH)_2]^{\cdot}NO'_3$$

durch Wasser zuerst hydrolysiert wird.

So sind auch die optischen Veränderungen durch geringen Wasserzusatz in über 18 norm. Lösungen als Hydrolyse des Nitracidiumnitrats zu deuten, welche zunächst zu Hydraten der Pseudosäure $O_2NOH \ldots OH_2$, und schliesslich durch weiteren Wasserzusatz zur Bildung von Hydroxoniumnitrat $[NO_3][H_3O]$ bzw. zu Polyhydroxoniumnitraten führt. Dieser wichtige chemische Vorgang kommt auch in dem neuerdings nachgewiesenen merkwürdigen Refraktionsminimum[1]) im Gebiet dieser sehr konzentrierten Salpetersäurelösungen

[1]) Siehe S. 170, Anm. 3.

optisch zum Ausdruck. Aber noch eine weitere, bisher kaum beachtete, ebenfalls schon von K. SCHAEFER[1]) aufgefundene absorptiometrische Anomalie dieser Lösungen steht mit dem refraktometrischen Verhalten nach meiner Anschauung in vollkommener Kongruenz. Diese Anomalie besteht darin, dass die 22 norm. Säure etwas stärker absorbiert als die fast absolute, der Untersuchung gerade noch zugängliche 23·72 norm. Säure, während bei weiterem Wasserzusatz die Absorption wieder schwächer wird, um allmählich in der bekannten Weise in die der optisch konstanten Polyhydroxoniumnitrate in den verdünnten Lösungen überzugehen. Somit wird auch durch diese eigentümliche Absorptionsverstärkung meine Deutung dieser „optischen“ Anomalien bestätigt.

In der ätherischen Lösung der Salpetersäure glauben v. HALBAN und EISENBRAND auf Grund ihrer Messungen eine deutlich selektive Absorption nachgewiesen zu haben, wie sie auch in der etwa 18 norm. wässerigen Lösung auftritt; sie glauben daher, wie in letzterer, so auch in der ätherischen Lösung ähnliche Gleichgewichte zwischen freien und „assoziierten“ Ionen — z. B. $(C_2H_5)_2OH^+.NO_3^-$ — annehmen zu dürfen, und wollen auch die Abweichung ihrer Messungen von denen K. SCHAEFERS auf die Unempfindlichkeit seiner älteren Methode zurückführen. Allein die daraufhin mit der genauen Methode von G. SCHEIBE ausgeführten Kontrollmessungen haben umgekehrt die Messungen K. SCHAEFERS und nicht die v. HALBANS und EISENBRANDS bestätigt. Diese Diskrepanz ist nach unseren, wegen ihrer Wichtigkeit unten ausführlich beschriebenen Versuchen auf einen experimentellen Fehler dieser Autoren zurückgeführt und damit erledigt worden. Denn die von ihnen optisch gemessenen ätherischen Lösungen der Salpetersäure sind von ihnen nicht genügend, d. h. nicht bis zur optischen Konstanz getrocknet worden, da die von uns aus reiner Salpetersäure bereiteten und optisch konstant gemachten Lösungen die angeblich vorhandene deutlich selektive Absorption nicht zeigen, sondern erst dann, wenn ihnen eine kleine Menge Wasser hinzugefügt worden ist. Danach gilt entgegen den obigen Angaben und ihre unrichtigen Deutung folgendes: Praktisch wasserfreie ätherische Lösungen absorbieren nur kontinuierlich, wie die der Salpetersäureester. Sie enthalten danach ausschliesslich das Ätherat

$$O_2N.OH\ldots O(C_2H_5)_2,$$

---

[1]) K. SCHAEFER, Z. anorg. Ch. **97**, 285. 1916.

also kein Salz und keine Ionen. Wohl aber wird schon durch wenig Wasser dadurch eine selektive Absorption erzeugt, dass das Ätherat partiell in das gleich den Nitraten selektiv absorbierende Hydroxoniumnitrat $[H_3O].NO_3$ übergeht, und zwar deshalb, weil Wasser ein viel stärkeres Basenanhydrid ist als Äther.

Zur Darstellung der fast absoluten ätherischen Salpetersäurelösung wurde im wesentlichen nach K. Schaefer[1]) etwa 1 Liter optisch einwandfreier Äther im Scheidetrichter bei möglichst niedriger Temperatur unter mässigem Schütteln allmählich mit etwa 80 cm³ ebenfalls optisch reiner (von Stickoxyden befreiter) Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·2 (etwa 32%ige = 6 norm. Säure) versetzt, zeitweise umgeschüttelt und die wässerige Schicht nach 2 Stunden abgetrennt. Die im Trichter verbleibende, noch feuchte ätherische Lösung wurde nunmehr durch vier- bis sechsmaliges Behandeln mit reinstem, frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet derart, dass mit zwei Scheidetrichtern gearbeitet wurde, die, miteinander verbunden, abwechselnd gereinigt, getrocknet und mit frischem Natriumsulfat beschickt wurden. Erst nach fünfmaliger Trocknung wurde diese Lösung optisch konstant.

Wie Fig. 3 zeigt, absorbiert eine solche möglichst absolut-ätherische Salpetersäure von der Konzentration 0·350 norm. kontinuierlich, im Gegensatz zu der daneben aufgezeichneten Kurve von v. Halban und Eisenbrand, die ein sehr deutliches Band aufweist. Trotz der geringen Zahl der gemessenen Extinktionskoeffizienten dürfte diese Lösung wohl sicher kontinuierlich und nicht selektiv absorbieren, da wir die selektive Absorption in dem von v. Halban und Eisenbrand gemessenen Umfang dann und nur dann festgestellt haben, wenn diese Lösung durch Zusatz einer geringen Menge Wasser von etwa 4·5 cm³ pro Liter, d. h. zu etwa 0·6% wasserhaltig gemacht worden war. Dann wurde das Spektrum dieser Lösung nach Fig. 3 mit dem von v. Halban und Eisenbrand gefundenen fast identisch, wodurch nachgewiesen ist, dass deren Lösung noch merkliche Mengen Wasser enthalten hatte, welche die selektive Absorption vorgetäuscht hatten.

Da bei oberflächlicher Betrachtung der Kurve 2 (Säure in abs. Äther) der Eindruck entstehen könnte, dass deren Verlauf nicht beweiskräftig sei für die kontinuierliche Absorption, da im Gebiet der grössten Abweichungen zwischen dieser Kurve und der von v. Halban und Eisenbrand, d. h. bei etwa $\nu \cdot 10^{-12} = 1200$ und $\nu \cdot 10^{-12} = 1180$, nicht gemessen worden sei, so möge folgende Erklärung beigefügt werden: Nach der Methode von G. Scheibe werden die Extinktionskoeffizienten bekanntlich durch Absuchen zweier dicht aneinander gelagerten Spektren (Spektrum der Lösung und Vergleichsspektrum) nach Linien

[1]) K. Schaefer, Z. anorg. Ch. **97**, 309, 310. 1916.

gleicher Intensität (bei gleicher Frequenz) ermittelt; es werden also die zu vorgegebenen (experimentell festgelegten) Extinktionen zugehörigen Wellenlängen ermittelt, während nach der photoelektrischen Methode zu vorgegebenen (experimentell festgelegten) Wellenlängen (*Hg*-Linien) direkt die zugehörigen Extinktionen gemessen werden. Hiernach erfordert die Feststellung, ob selektive oder kontinuierliche Absorption vorliegt, mittels letzterer Methode Extinktionsmessungen an ausgesuchten und möglichst gleichmässig über das fragliche Gebiet

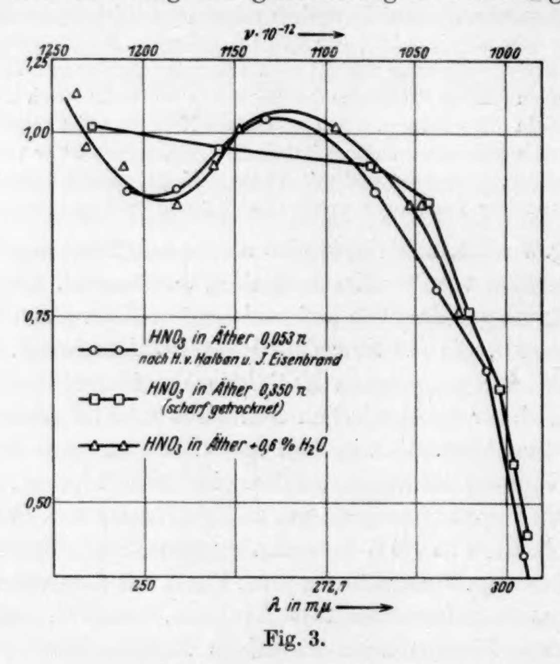


Fig. 3.

verteilten Linien. Nach der indirekten Methode von SCHEIBE ist dagegen das Vorhandensein selektiver Absorption an die Existenz ein und desselben Extinktionskoeffizienten ε_i für mindestens drei verschiedene Frequenzen ν_1, ν_2 und ν_3 geknüpft mit der notwendigen und hinreichenden Bedingung, dass im Intervall $<\nu_1, \nu_2>$ noch kleinere (grössere) und im Intervall $<\nu_2, \nu_3>$ noch grössere (kleinere) Extinktionskoeffizienten als ε_i existieren (angetroffen werden). Mit anderen Worten: Mittels der indirekten Methode wird das Vorhandensein einer kontinuierlichen Absorption durch die Feststellung nachgewiesen, dass in den photographischen Spektrenpaaren gleiche Linienintensität (ein und derselbe Extinktionskoeffizient) immer nur an einer

Stelle auftritt; was konstatiert worden ist und in der kontinuierlich verlaufenden Kurve zum Ausdruck kommt. Dr. L. Wolf hat in einem Intervall (für log K) von 0·050 für drei Extinktionskoeffizienten, nämlich log $K = 1{\cdot}006$, 0·981 und 0·956, festgestellt, dass diese nur je an einer Stelle auftreten, nämlich für die Frequenzen $\nu \cdot 10^{-12} = 1228$, 1158 und 1074, während bei selektiver Absorption mindestens ε_{1158} sowohl im Intervall $<1228, 1158>$ als auch im Intervall $<1158, 1074>$ noch an zweiter Stelle hätte aufgefunden werden müssen. Eine derartige Feststellung allein würde aber auch erst das Bestehen einer sehr breiten Stelle minimaler Absorption anzeigen, also noch keine selektive Absorption (vgl. oben). Aber selbst eine solche Stelle minimaler Absorption ist nach diesen Befunden auszuschliessen; vielmehr ist an der kontinuierlichen Absorption wasserfreier ätherischer HNO_3-Lösungen festzuhalten. Es sei noch hinzugefügt, dass selbst nach der von K. Schaefer benutzten, viel weniger genauen Methode von Hartley-Baly eine derartig selektive Absorption, wie sie aus der Kurve von v. Halban und Eisenbrand hervorgeht, festzustellen gewesen wäre, wenn sie existierte. Man vergleiche hierzu den Übergang von kontinuierlicher in selektive Absorption an der von K. Schaefer[1]) gegebenen Kurvenschar wässeriger Salpetersäurelösungen.

Die äthylalkoholische Lösung der Salpetersäure enthält, da sie optisch der ätherischen Lösung sehr ähnlich ist, neben merklichen Mengen des Oxoniumsalzes $[C_2H_5OH_2]NO_3$ im wesentlichen das dem Ätherat analoge Alkoholat $O_2N.OH \ldots O\langle{}^{H}_{C_2H_5}$; und aus demselben Grunde ist in der Eisessiglösung auch nur ein lockeres Additionsprodukt beider Säuren vorhanden; dasselbe ist aber, wohl wegen des hohen Siedepunktes der Essigsäure, so stabil, dass es isoliert werden kann, anscheinend unzersetzt destilliert und nach A. Pictet[2]) der empirischen Formel $NO_3H, 2\,CH_3CO_2H$ entspricht. Gerade nach der optischen Analyse kann es aber nicht, wie vielfach angenommen[3]), das Diacetat der nach Küster und Kremann[3]) nicht existierenden Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ sein, entsprechend der Strukturformel $(HO)_3N(OCOCH_3)_2$, da es alsdann als gesättigte Stickstoffverbindung nur ähnlich schwach wie das Nitracidiumsulfat $[N(OH)_3](SO_4H)_2$ ab-

---

[1]) K. Schaefer, Z. anorg. Ch. **97**, 299. 1916. [2]) A. Pictet, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2526. 1908. [3]) Richter-Anschütz, Lehrbuch d. organ. Chem., 12. Aufl., S. 348. 1928.

sorbieren müsste, während es die charakteristische starke Absorption aller Verbindungen mit der Gruppe O_2N-O aufweist[1]).

Hervorgehoben sei nur noch, um einen allfälligen Einwand von vornherein auszuschliessen, dass alle diese Solvate der Salpetersäure nicht optisch völlig identisch sein können, weil bekanntlich Chromophore auch durch Verbindung mit kaum durchlässigen Gruppen optisch merklich beeinflusst werden; was am deutlichsten an den Estern der Salpetersäure nachgewiesen worden ist, da ihre Absorption mit steigender Grösse der Alkyle im äussersten Ultraviolett merklich und viel stärker steigt als die der äusserst schwach absorbierenden homologen Alkohole.

Schliesslich ergibt sich aus den optischen Analysen, dass die nach ihren Leitfähigkeitsmessungen anscheinend stärkste Säure viel schwächer als Perchlorsäure und auch als Schwefelsäure ist, da die beiden letztgenannten wohldefinierte Acetacidiumsalze bilden, Salpetersäure dagegen in der Eisessiglösung nicht als Acetacidiumnitrat $[CH_3C(OH)_2]NO_3$ gelöst ist, das ähnlich wie Kaliumnitrat absorbieren sollte, sondern — entsprechend ihrer viel geringeren Tendenz zur Salzbildung — nur als ein nicht heteropolares Additionsprodukt.

Zusammenfassung.

Die von v. Halban und Eisenbrand genau gemessenen Veränderungen der Lichtabsorption verdünnter Kaliumnitratlösungen durch Zusatz von Fremdelektrolyten, die von genannten Autoren auf Grund der Deformationstheorie durch Annahme neuer absorbierender Teilchen gedeutet worden sind, werden chemisch als Änderungen des Hydratisierungszustands der Kationen und (in untergeordnetem Mass) als Dehydratation des Nitrations durch die Hydratation der Kationen der zugesetzten Fremdelektrolyte erwiesen, da die von v. Halban und Eisenbrand ermittelten Verschiebungen des Nitratbandes für die Alkali-, Ammonium- und Hydroxoniumionen (unter Einbeziehung des Kaliumions) sich in dieselbe Reihenfolge nach kürzeren Wellen ordnen lassen:

$$Cs^+ < Rb^+ < NH_4^+ \leqq K^+ < Na^+ < Li^+ < OH_3^+$$

wie die Hydratationszahlen dieser Ionen.

Diese Veränderungen der Lichtabsorption verdünnter Nitratlösungen beweisen nicht die optische Wirksamkeit des Dissoziationsvorgangs; die Absorption der Nitrate darf vielmehr bei Ausschluss

[1]) A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 957. 1925.

chemischer oder konstitutioneller Änderungen im allgemeinen als unveränderlich gelten. Auch die Annahme neuer Molekülgattungen in den durch grossen Zusatz von Fremdelektrolyten konzentrierten Kaliumnitratlösungen ist vom chemischen Standpunkt aus nicht notwendig. Die in diesen Lösungen auftretenden optischen Diskontinuitäten sind ebenfalls chemisch zu erklären durch Solvatations- und Desolvatationsvorgänge an den in Lösung befindlichen „Ionensolvatkomplexen", welche diskontinuierlich verlaufen können.

Die gegen die Ableitung der Spektren der wässerigen Lösungen der Salpetersäure mit Hilfe des Spektrums ihrer ätherischen Lösungen erhobenen Einwände sind nicht stichhaltig. Denn v. Halban und Eisenbrand haben Lösungen gemessen, die wegen ihres erheblichen Wassergehalts Hydroxoniumnitrat enthielten und deshalb deutlich selektiv absorbierten. Optisch konstant gemachte ätherische Lösungen zeigen, entgegen den Befunden dieser Autoren, wie schon K. Schaefer festgestellt hat, kontinuierliche Absorption.

Hieraus und auch aus anderen, oben nicht angeführten Versuchen hat sich weiter ergeben, dass ausschliesslich optische, auch mit den feinsten Methoden ausgeführte Messungen, namentlich an nicht völlig reinen Lösungen, zu sehr unrichtigen Schlüssen führen können, namentlich wenn es sich um „Pseudoelektrolyte" wie Säuren und ihre Derivate handelt, die erst durch gewisse Lösungsmittel in Elektrolyte (Salze) übergehen können. In diesen Fällen sind die optisch gewonnenen Resultate durch die von mir ausgeführten Bestimmungen der Molekulargewichte und Leitfähigkeiten sowie eventuell der Ionenwanderung zu kontrollieren und zu ergänzen. Hiernach ist die Natur der homogenen Salpetersäure und ihrer Lösungen in den verschiedensten Medien sowie ihrer anorganischen Derivate rein chemisch, ohne der Deformationstheorie zu bedürfen, auf die bekannten einfachen Vorgänge der Solvatation bzw. Hydratation und der Salzbildung zurückgeführt worden, ohne dass, wie von v. Halban, teils hypothetische, teils nicht existierende Komplexionen und assoziierten Ionenpaaren angenommen zu werden brauchen, mit folgendem Endergebnis:

Von den Derivaten der Salpetersäure (mit Ausschluss der Nitraamine und Nitrokörper) bestehen drei chemisch und optisch scharf verschiedene Gruppen:

I. Nichtelektrolyte von der allgemeinen Formel $O_2N-O(H, R)$; z. B. $O_2N.OCnH_{2n+1}$, $O_2N.OH \ldots O(C_2H_5)_2$, also die Ester und die Solvate der Salpetersäure in organischen sauerstoffhaltigen Lösungs-

mitteln wie Alkohol, Äther und Essigsäure, deren Spektrum im wesentlichen das der mit Sauerstoff verbundenen chromophoren Nitrogruppe ist, und durch die verschiedenen Substituenten nur unwesentlich verändert wird.

II. Nitrate von der allgemeinen Formel $[NO_3]'R^{\cdot}$, also echte Salze wie NO_3K, $[NO_3][H_4N]$, $[NO_3][H\ldots(OH_2)_n]$ mit dem Spektrum des stark selektiv absorbierenden Anions $[NO_3]'$, das sich — nach unserer Deutung der lichtelektrischen Messungen v. Halbans — durch Solvatation etwas, aber nicht wesentlich verändern kann.

III. Nitracidiumsalze $[ON(OH)_2]^{\cdot}X'$ und $[N(OH)_3]''X_2$; additiv aus Salpetersäure und starken Säuren gebildete echte Salze; isoliert als Perchlorate und Pyrosulfat; als vollkommene Elektrolyte in Nitromethanlösung erwiesen, und zwar das Monoperchlorat $[ON(OH)_2]'ClO_4$ als binärer, das Diperchlorat als ternärer Elektrolyt, und das Nitracidiumkation durch kationische Wanderung der Salpetersäure bei der Elektrolyse. Das Spektrum des gesättigten Kations $[N(OH)_3]^{\cdot\cdot}$ als Sulfat in schwefelsaurer Lösung ist schwach und kontinuierlich, das des weniger gesättigten Kations $[ON(OH)_2]^{\cdot}$ zeigt stärkere, aber nicht annähernd genau zu bestimmende Absorption. Ausserdem sind folgende Gleichgewichte nachgewiesen worden:

In wässeriger Lösung:

$$O_2NOH\cdot OH_2 \overset{n\,H_2O}{\rightleftarrows} [NO_3][H(OH_2)_n.$$

In schwefelsaurer Lösung:

$$[HON(OH)_2][SO_4H] \overset{n\,SO_4H_2}{\rightleftarrows} [N(OH)_3][SO_4H]_2.$$

In der homogenen Säure:

$$(O_2N\cdot OH)_2 \rightleftarrows [ON(OH)_2][NO_3].$$

Die Salpetersäure ist also eine „pseudohomogene“ Flüssigkeit, die ausser der esterähnlich absorbierenden, wahrscheinlich dimolaren Hauptkomponente, noch das durch intramolekulare Verschiebung eines Wasserstoffatoms entstandene „Nitracidiumnitrat“ als salzartigen Elektrolyten enthält.

Herrn Dr. Leopold Wolf statte ich für seine wertvolle Mitwirkung an den obigen Untersuchungen meinen aufrichtigen Dank ab.

Bemerkung der Redaktion zu vorstehender Abhandlung.

(Eingegangen am 10. 7. 30.)

Die vorstehende Abhandlung ist in etwas anderer Form schon vor längerer Zeit bei der Redaktion eingegangen. Wir haben uns in ausgiebiger Korrespondenz mit den Herren HANTZSCH und v. HALBAN bemüht, eine gemeinsame Erklärung beider Herren zu erreichen, die den beiderseitigen Standpunkt in einer beiden Seiten genehmen Form darlegt. Das ist leider nicht gelungen. Wir veröffentlichen daher die vorstehende Abhandlung, die zuerst von den Herren HANTZSCH und WOLF gezeichnet war, von der aber dann Herr WOLF seine Autorschaft zurückgezogen hat.

Herr v. HALBAN hat uns mitgeteilt, dass er sich durch diese Abhandlung nicht veranlasst sehe, von den in seinen Veröffentlichungen zum Ausdruck gebrachten Anschauungen in irgendeinem Punkte abzugehen, dass er aber darauf verzichte, seine grösstenteils schon früher vorgetragenen Einwände noch einmal zu wiederholen.

Über die Verteilungsgesetze bei der fraktionierten Kristallisation von Radiumsalzen.

Von

N. Riehl und H. Käding.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Eingegangen am 12. 6. 30.)

Die bisher vorgeschlagenen Verteilungsgesetze bei der fraktionierten Kristallisation werden diskutiert. Die theoretisch begründete Formel von Doerner und Hoskins wird geprüft und die Bedingungen für ihre Gültigkeit werden angegeben. Es wird untersucht, ob eine nachträgliche Umkristallisation der ausgefüllten Kristalle stattfindet.

Über die fraktionierte Kristallisation radiumhaltiger Salze liegen schon eine ganze Reihe von Experimentaluntersuchungen vor. Im allgemeinen handelt es sich bei diesen immer um radiumhaltige Bariumsalze; letztere sind nach allem, was wir wissen, isomorph mit den analogen Radiumverbindungen, sie geben also lückenlose Mischkristallreihen. Komplikationen durch partielle Isodimorphie, Adsorption usw. treten hier nicht auf. Dennoch sind die Gesetzmässigkeiten, nach denen sich das Radiumsalz mit dem Bariumsalz ausscheidet, bisher nicht einwandfrei festgelegt worden. Insbesondere fällt es auf, dass von verschiedenen Forschern, die über diese Frage gearbeitet haben, verschiedene Verteilungsgesetze aufgestellt worden sind, die sich zwar den Versuchsergebnissen der betreffenden Forscher gut anpassen, die untereinander aber durchaus nicht verträglich sind.

Die ersten, die sich mit den theoretisch zu erwartenden Gesetzmässigkeiten bei der Ausfällung kleiner Radiummengen mit grossen Mengen Bariumsalz eingehender beschäftigt haben, sind Doerner und Hoskins[1]). Ihrer Ableitung liegt der Gedanke zugrunde, dass die Ausfällung von beispielsweise $RaCl_2$ und $BaCl_2$ so langsam vor sich geht, dass in jedem gegebenen Augenblick durch kinetischen Austausch ein Gleichgewicht zwischen dem Radiumgehalt der Kristalloberfläche und dem der Lösung sich einstellen kann. Für dieses Gleichgewicht gilt die Gleichung:

$$\frac{Ra \text{ auf der Oberfläche}}{Ba \text{ auf der Oberfläche}} = \lambda \frac{Ra \text{ in der Lösung}}{Ba \text{ in der Lösung}}, \qquad (1)$$

[1]) H. A. Doerner und M. Hoskins, J. Am. chem. Soc. 47, 662. 1925.

worin λ eine Konstante ist. In gleicher Weise belädt sich jede neu hinzukommende Bariumchloridschicht mit Radium, so dass zum Schluss der entstandene Kristall in allen seinen Teilen radiumhaltig erscheint. Man kann somit sagen, dass der Elementarprozess, der der Mitfällung zugrunde liegt, eine Anlagerung durch kinetischen Austausch ist[1]).

DOERNER und HOSKINS legen der Mitfällung also eine Anlagerung durch kinetischen Austausch zugrunde und führen ihre Rechnung wie folgt durch:

Bezeichnet n die *Ba*-Menge in Lösung und y die *Ra*-Menge in Lösung, so wird beim Ausfällen einer Elementarschicht des Bariumsalzes diese Schicht durch kinetischen Austausch eine gewisse Menge des Radiumsalzes aufnehmen. Das Verhältnis $\frac{Ra}{Ba} = \frac{dy}{dn}$ in dieser Schicht ist nach Gleichung (1)

$$\frac{dy}{dn} = \lambda \frac{y}{n}. \qquad (2)$$

Sind die Anfangsmengen des Radiums bzw. Bariums gleich a bzw. b, so ergibt sich bei Integration der Gleichung (2) zwischen den Grenzen $y = a$ bis $y = y$ und $n = b$ bis $n = n$.

$$\ln \frac{a}{y} = \lambda \ln \frac{b}{n} \qquad (3)$$

oder

$$\ln \frac{Ra\text{-Menge in der Lösung vor der Fällung}}{Ra\text{-Menge in der Lösung nach der Fällung}} = \lambda \ln \frac{Ba\text{-Menge in der Lösung vor der Fällung}}{Ba\text{-Menge in der Lösung nach der Fällung}}. \qquad (4)$$

Bei dieser Rechnung wird stillschweigend vorausgesetzt, dass ein Austausch zwischen dem Kristallinnern und der Lösung nicht möglich ist, da das Kristallinnere durch die äusseren Kristallschichten gegen die Lösung abgedeckt ist. Würde eine Diffusion im Kristall möglich sein, wie etwa bei Flüssigkeiten, so lässt sich zeigen, dass man einen Verteilungssatz von der Form der Gleichung (1) erhalten würde. Die Verteilung würde also dem NERNST-BERTHELOTschen Satz ge-

---

[1]) Von demselben Gedankengang gingen F. PANETH und seine Schüler aus, als sie ihre bekannten Versuche über die Bestimmung von Oberflächen kristalliner Substanzen durch kinetischen Austausch radioaktiver Isotopen aus Lösungen gegen inaktive isotope Ionen der Oberfläche auf den kinetischen Austausch isomorpher radioaktiver Ionen ausdehnten.

horchen, wobei an Stelle der wahren Konzentrationen das Verhältnis $\frac{Ra}{Ba}$ einzuführen wäre.

Ausser Doerner und Hoskins haben sich Henderson und Kracek[1]), vor allem aber W. Chlopin und Mitarbeiter[2]) mit den Gesetzmässigkeiten der fraktionierten Kristallisation beschäftigt. Das von Henderson vorgeschlagene empirische Verteilungsgesetz lautet:

$$\frac{Ra\text{-Menge im Kristall}}{Ba\text{-Menge im Kristall}} = D \frac{\text{in Lösung gebliebene } Ra\text{-Menge}}{\text{in Lösung gebliebene } Ba\text{-Menge}}, \quad (5)$$

wo D eine Konstante ist. Man sieht, dass dieses Gesetz mit dem Nernst-Berthelotschen Verteilungsgesetz identisch ist, soweit man im letzteren die räumlichen Radiumkonzentrationen durch das Verhältnis $\frac{Ra\text{-Menge}}{Ba\text{-Menge}}$ ersetzt. Wie im vorangehenden Absatz dargelegt, würde sich das Hendersonsche Verteilungsgesetz streng dann ergeben, wenn ein Ausgleich zwischen dem Kristallinnern und der Lösung statthätte derart, dass eine homogene Verteilung des Radiums in dem Kristall resultierte. Eine solche homogene Verteilung wäre aber nur dann möglich, wenn eine ungehinderte Diffusion des Radiums in dem Kristall vor sich gehen könnte. Da eine solche Diffusion aber nicht stattfinden kann, so ist das Hendersonsche Verteilungsgesetz theoretisch nicht verständlich.

W. Chlopin und seine Mitarbeiter haben auf Grund sehr sorgfältiger Versuche für die Verteilung des Radiums zwischen Kristall und Lösung direkt den Nernst-Berthelotschen Verteilungssatz angewendet und bestätigt gefunden. Die Chlopinsche Formel lautet somit:

$$\frac{Ra\text{-Menge im Kristall}}{\text{Volumen des Kristalls}} = K \frac{\text{in Lösung gebliebene } Ra\text{-Menge}}{\text{Volumen der Lösung}}, \quad (6)$$

wo K wiederum eine Konstante ist. Wie schon oben gesagt, ist die Anwendung des Nernst-Berthelotschen Verteilungssatzes für die hier zu erörternden Fragen allerdings nur rein formal berechtigt, denn von einem Ausgleich der Konzentrationen innerhalb des Kristalls kann keine Rede sein, da eine Diffusion in der festen Phase unmög-

[1]) L. M. Henderson und F. C. Kracek, J. Am. chem. Soc. **49**, **738**. 1927.

[2]) W. Chlopin, Z. anorg. Ch. **143**, 97. 1925. W. Chlopin und N. Nikitin, Z. anorg. Ch. **166**, 311. 1927. W. Chlopin und A. Polessitsky, Z. anorg. Ch. **172**, **310**. 1928. W. Chlopin, A. Polessitsky und Pauel Tolmatscheff, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 57. 1929.

lich ist. Wird z. B. das Radium in dem Kristall angereichert, dann erhält man einen verhältnismässig stark radiumhaltigen Kern, um den sich bei weiterem Wachstum der Kristalle entsprechend der fortschreitenden Verarmung der Lösung Schalen legen, die immer weniger Radium enthalten. Im Grenzfall könnte sogar die äussere Schale praktisch radiumfrei sein. Wird das Radium dagegen in den Kristallen abgereichert, so ist der innere Kern gegenüber der Aussenschale arm an Radium. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch eine Äusserung TAMMANNS[1]: „Mischkristalle, in denen innere Diffusion nicht besteht, also Mischkristalle bei 20° C, sind mit den Lösungen, aus denen sie sich abscheiden, nicht im Gleichgewicht." Es ist leicht einzusehen, dass, soweit die Ausfällung nicht durch Zugabe von Säure oder eines gleichionigen Salzes erfolgt, die beiden Gleichungen (5) und (6) bis auf die Grösse der Konstanten identisch sind, worauf schon CHLOPIN hingewiesen hat. Denn das Volumen der festen Phase ist proportional der ausgefällten Bariummenge und das Volumen der Lösung proportional der in der Lösung befindlichen Bariummenge.

Schliesslich sei noch eine dritte Formel erwähnt, die SCHLUNDT vor einer Reihe von Jahren empirisch aufgestellt hat und unlängst gemeinschaftlich mit WALTER[2]) experimentell geprüft hat. Die Formel lautet: $Q = e^{-kp}$, wo Q die Radiummenge in der Lösung nach der Kristallisation und p die ausgefällte Bariummenge in Prozent ist.

Wir wollen zuerst untersuchen, wieweit die vorliegenden experimentellen Ergebnisse mit dem theoretisch begründeten Verteilungsgesetz von DOERNER und HOSKINS verträglich sind. Frühere Versuche verschiedener Autoren, bei denen die Ausfällung durch Zugabe wechselnder Mengen von Säuren geschah, mögen hier zunächst ausser Betrachtung bleiben, da ja bei Änderung der Säurekonzentration wegen unserer nur unvollkommnen Kenntnis der relativen Löslichkeitsänderungen des Radiumsalzes und des Bariumsalzes durch die Säure keine Konstanz des Proportionalitätsfaktors erwartet werden kann.

DOERNER und HOSKINS fällten das Radium und das Barium als Sulfat. Das anfängliche Volumen der Radium-Bariumchloridlösung wählten sie so gross, dass beim Hinzufügen der Schwefelsäure zunächst kein Niederschlag entstehen konnte. Sodann wurde das entstandene Sulfat durch langsames Eindunsten der Lösung zum

---

[1]) G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, Z. anorg. Ch. **173**, 73. 1928. [2]) H. SCHLUNDT, Mesothorium (Bur. Mines Techn. Paper **265**, 35. 1922. Z. T. WALTER und H. SCHLUNDT, J. Am. chem. Soc. **50**, 3266. 1928.

Ausfällen gebracht. Die Ergebnisse von DOERNER und HOSKINS sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Man sieht, dass hier das DOERNER-HOSKINSsche Verteilungsgesetz sich gut bestätigt. Wendet man auf diese Ergebnisse die Formel von HENDERSON (also das NERNST-BERTHELOTsche Verteilungsgesetz) an, so sind die Schwankungen etwas grösser, als aus Tabelle 1 ersichtlich. Die SCHLUNDTsche Formel unterscheidet sich, wie wir weiter unten sehen werden, in ihrer Auswertung nicht sehr von der DOERNER-HOSKINSschen. Da die SCHLUNDTsche Formel theoretisch nicht begründet ist, haben wir im weiteren von einer Diskussion dieser Gleichung abgesehen.

Tabelle 1.
Ergebnisse von DOERNER und HOSKINS an *Ra—Ba*-Sulfat.

Gefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ (DOERNER u. HOSKINS)	D (HENDERSON)
47	1·833	2·14
69	1·893	2·58
70·5	1·713	2·2

Umgekehrt wie bei den Versuchen von DOERNER und HOSKINS liegen die Verhältnisse bei HENDERSON und KRACEK. Diese Forscher untersuchten das System Radium—Barium—Chromat. Die von HENDERSON verwendete Formel liefert hier eine halbwegs leidliche Konstanz des Verteilungsfaktors. Doch auch die Formel von DOERNER und HOSKINS liefert keine wesentlich schlechtere Übereinstimmung (Tabelle 2). Die unsystematischen, experimentell bedingten Schwankungen sind hier so gross, dass eine Entscheidung nicht möglich ist.

Tabelle 2.
Ergebnisse von HENDERSON und KRACEK an *Ra—Ba*-Chromat[1]).

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ (DOERNER u. HOSKINS)	D (HENDERSON)
31·0	3·92	8·52
59	7·73	14·5
71	6·73	13·8
74	6·53	11·9
73	5·27	10·6
61	2·1	9·9

[1]) J. Am. chem. Soc. 49, 748. 1927. Aus Fig. 1 berechnete Werte für Serie IV neutral.

Hingegen fanden W. CHLOPIN und A. POLESSITSKY bei ihren Versuchen an Barium-Radiumchlorid eine ausgezeichnete Konstanz des nach HENDERSON (bzw. NERNST-BERTHELOT) errechneten Verteilungsfaktors D, während der DOERNER-HOSKINSsche Faktor λ merklich absinkt (Tabelle 3). Bei diesen Versuchen wurde die Ausfällung durch plötzliches Abkühlen der Lösung hervorgerufen.

Tabelle 3. Ergebnisse von CHLOPIN und POLESSITSKY an *Ra*—*Ba*-Chlorid bei $t = 0°$ C.

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ	D
26·56	4·58	5·2
44·15	4·2	5·3
47·72	3·97	5·0
61·35	3·69	5·4
68·44	3·4	5·47
72·27	3·24	5·36
85·62	2·72	5·68
94·95	2·03	5·68

Im starken Gegensatz zu den CHLOPINschen Ergebnissen stehen nun die Befunde von WALTER und SCHLUNDT. Sie fraktionierten Radium-Bariumbromid und verglichen ihre Ergebnisse mit den Forderungen ihrer Exponentialformel und denen der Verteilungssätze von DOERNER und HOSKINS und CHLOPIN-HENDERSON. Sie fanden eine befriedigende Übereinstimmung mit der DOERNER- und HOSKINSschen und der SCHLUNDTschen Formel. Die CHLOPIN-HENDERSON-Formel fanden sie nicht erfüllt.

Tabelle 4.
Ergebnisse von WALTER und SCHLUNDT an *Ra*—*Ba*-Bromid.

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ	D	k (SCHLUNDT)
26·7	5·6	6·5	5·8
33·5	3·9	5·17	4·6
52·1	6·58	8·97	6·7
74·8	7·27	14·9	7·86
70·5	6·13	10·8	6·74
80·7	5·83	8·38	6·7
85·8	4·35	13·8	6·37
92·4	5·83	21·5	7·19
95·0	5·13	27·0	6·62
97·8	6·25	52·6	8·24
97·6	4·75	36·0	6·91

Die Versuche ergeben also drei verschiedene Formeln für den scheinbar so einfachen Fall der Radiumfraktionierung. Wie sind nun diese verschiedenen Ergebnisse zu erklären? Lassen sich die Arbeitsbedingungen festlegen, unter denen das völlig einwandfrei abgeleitete Verteilungsgesetz von Doerner und Hoskins sich bestätigt zeigt? Wie kommt es andererseits, dass bei den exakten Versuchen von Chlopin und Mitarbeitern der theoretisch sehr schwer zu erklärende Hendersonsche (Nernst-Berthelotsche) Verteilungssatz so gut erfüllt ist? Wir legten uns daher vor allem die Frage vor, wieweit die Voraussetzungen, von denen Doerner und Hoskins ausgehen, bei den erwähnten Versuchen realisiert waren. Bei der Ableitung der Doerner-Hoskinsschen Formel wird vorausgesetzt, dass die Ausfällung so langsam vor sich geht, dass jede ausgefällte Molekularschicht auch Zeit hat, sich mit der Lösung (in bezug auf Radium) ins Gleichgewicht zu setzen. Nun sind aber die meisten der erwähnten Versuche, insbesondere die von Chlopin, derart durchgeführt, dass durch Zufügen des Fällungsmittels oder durch plötzliches Abkühlen der Lösung eine endliche, meist sogar sehr beträchtliche Übersättigung erzeugt wurde. Die Zeit zwischen der Ausscheidung zweier aufeinanderfolgenden Bariumchloridschichten ist in diesem Falle beschränkt. Sie ist gleich der Zeit, die eine Schicht zu ihrer Bildung benötigt[1]). Diese Zeit müsste also dazu ausreichen, dass die eben ausgefällte *Ba*-Elementarschicht sich mit Radium belädt. Das wäre dann der Fall, wenn die Einstellung des Gleichgewichts durch kinetischen Austausch wesentlich schneller ginge als die Ausscheidung der Bariumelementarschicht. Das Gegenteil dürfte jedoch der Fall sein. Die Kristallisation geht, sobald sie begonnen hat, mit einer verhältnismässig grossen Geschwindigkeit vor sich und es ist durchaus fraglich, ob die einzelnen Molekularschichten noch Zeit haben, sich mit der ihnen zukommenden Menge Radium zu beladen. Eine Andeutung dieser Nichtausbildung der Gleichgewichte findet sich bereits in den Ergebnissen von Doerner und Hoskins. Bei der Ausfällung des Sulfats nach den üblichen Methoden (plötzliche Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung) fanden sie einen zu kleinen Faktor ($\lambda = 1{\cdot}1$ statt $\lambda = 1{\cdot}8$ bei langsamer Kristallisation des Sulfats).

Es sollen im weiteren von uns ausgeführte Versuche beschrieben werden, die eine solche Untersättigung, d. h. Nichtausbildung der Gleich-

[1]) Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass diese Zeit unter den in Frage kommenden Bedingungen von der Grössenordnung 10^{-3} sec ist.

gewichte, direkt beweisen. Die Gültigkeit des DOERNER-HOSKINSschen Satzes war somit nur in den Fällen zu erwarten, bei denen die Übersättigung stets ganz gering (quasi unendlich klein) ist und bei denen die Geschwindigkeit der Auskristallisation nach Belieben reguliert werden kann. Hierzu bot sich als einfachstes Mittel die Auskristallisation durch Eindunsten der Lösung. Solche Versuche sind von uns durchgeführt worden.

Diese Versuche, deren experimentelle Durchführung der eine von uns (KÄDING) vorgenommen hat und deren genaue Beschreibung in dessen Dissertation niedergelegt werden soll, sind an Radium-Bariumchlorid und -bromid ausgeführt. Wie bereits erwähnt, geschah die Abscheidung durch langsames Eindunsten der Lösung. Die Dauer jedes Versuchs betrug mehrere Tage, die Temperatur betrug 20° C. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt. Man sieht daraus, dass der nach DOERNER und HOSKINS errechnete Verteilungsfaktor eine vorzügliche Konstanz aufweist; selbst dann, wenn nahezu alles Radium ausgefällt ist. Der HENDERSONsche Faktor (und damit der NERNST-BERTHELOTsche) dagegen ergibt einen starken systematischen Gang.

Tabelle 5. $BaBr_2-RaBr_2$.

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ (DOERNER u. HOSKINS)	D (HENDERSON)
6·7	6·00	5·9
15	5·92	6·5
36·5	5·82	6·96
48·7	6·02	8·5
66·4	6·00	10·0
71·4	6·10	11·0
86·0	5·81	15·2
86·8	6·90	19·3
87·0	5·67	15·5
87·0	6·16	17·0
92·55	5·94	22·4
95·5	5·76	29·1
96·3	5·88	34·9
96·93	5·50	37·1
97·9	5·92	51·3
98·3	5·65	54·9
99·8	6·20	164·0

Tabelle 6. $BaCl_2-RaCl_2$.

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ (DOERNER u. HOSKINS)	D (HENDERSON)
4·1	4·51	4·7
50·3	4·53	5·9
65·4	4·26	6·65
68·2	4·56	7·47
85·7	4·39	10·85
86·5	4·42	12·10
88·2	4·40	11·95
94·17	4·57	19·00
95·1	4·68	21·50
95·43	4·44	20·7
99·08	4·42	57·1

Auffallend ist ferner, dass die unsystematischen Schwankungen der Werte viel geringer sind als bei den meisten der bisherigen Untersuchungen. Diese gute Reproduzierbarkeit dürfte darauf zurückzu-

führen sein, dass bei uns für eine gute Ausbildung der Gleichgewichte gesorgt war, während diese bei den bisherigen Versuchen je nach der Ausfällung sehr verschieden sein konnten. Wie man aus den Kurven in Fig. 1 und 2 sieht, ist bei sehr geringen ausgefällten Radiummengen der Hendersonsche Verteilungsfaktor dem Doerner- und Hoskinsschen gleich. Das ist auch zu fordern, denn bei sehr geringen

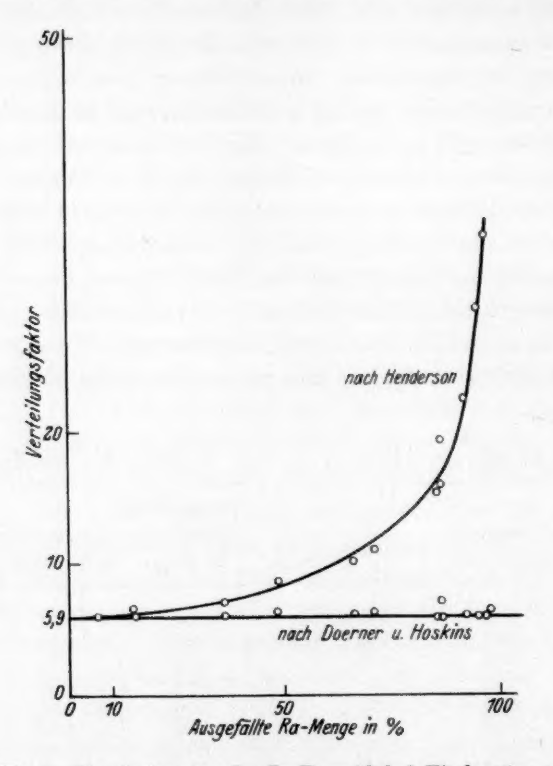


Fig. 1. Ergebnisse an *Ra*-*Ba*-Bromid bei Eindunstung.

ausgefällten Radiummengen sind beide Gesetze miteinander identisch. Auch in dieser Hinsicht stehen die Versuche in völligem Einklang mit der Theorie.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die auf Grund der geltenden Anschauungen abgeleitete Formel von Doerner und Hoskins in allen Einzelheiten von dem Experiment bestätigt wird, soweit die ihr zugrundeliegenden Voraussetzungen durch die Versuchsbedingungen erfüllt sind.

Nachdem wir hiermit gezeigt haben, dass die DOERNER- und HOSKINSsche Verteilungsgleichung exakt erfüllt ist, soweit man auf die Innehaltung ihrer experimentellen Voraussetzungen achtet, müssen wir uns fragen, warum bei den Versuchsbedingungen von CHLOPIN Abweichungen von der Konstanz aufgetreten sind und der theoretisch schwerverständliche NERNST-BERTHELOTsche Verteilungssatz so gut bestätigt wird. Als Grund hierfür wurde bereits oben der Umstand gekennzeichnet, dass bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen Lösung und der wachsenden Kristalloberfläche nicht in genügendem Masse

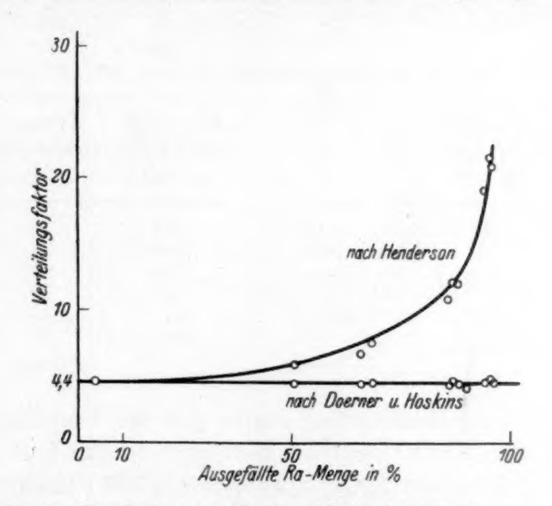


Fig. 2. Ergebnisse an *Ra-Ba*-Chlorid bei Eindunstung.

stattfindet. Es erschien nun von Wichtigkeit, uns von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen. Wir haben hierzu zunächst einen Versuch bei 85° C ausgeführt, und zwar so, dass einmal die Lösung sehr rasch eingedampft wurde (je nach ausgefällter Menge 10 Minuten bis zu 1 Stunde), das andere Mal wurde durch Überdecken des Becherglases mit einem durchbohrten Uhrglas dafür gesorgt, dass das Eindunsten wesentlich langsamer vor sich ging (1 bis 5 Stunden). Da bei 85° C der kinetische Austausch und damit auch die Ausbildung der Gleichgewichte viel rascher vor sich geht als bei Zimmertemperatur, so konnte man erwarten, dass schon bei einer nur wenige Stunden dauernden Eindunstungszeit die Kristalle die ihnen zukommende Radiummenge aufnehmen werden. Ferner war

vorauszusehen, dass sowohl bei langsamer wie bei rascher Eindunstung die Verteilung des Radiums dem DOERNER- und HOSKINSschen Satz gehorcht. Selbst wenn die Gleichgewichte sich nicht ausbilden, d. h. die einzelnen Schichten in bezug auf Radium untersättigt sind, so ist die Grösse dieser Untersättigung für alle Schichten dieselbe, soweit nur für Konstanz der Eindunstungsgeschwindigkeit Sorge getragen wird. Die Nichtausbildung der Gleichgewichte macht sich also hierbei nicht etwa in einer Abweichung vom DOERNER- und HOSKINSschen Gesetz bemerkbar, sondern in einem zu kleinen Wert des Verteilungsfaktors λ. Die experimentellen Ergebnisse entsprachen vollkommen den Erwartungen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Eindunstungsversuch bei 85° C (*Ra*—$BaBr_2$).

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	Kristallisationsdauer in Min.	λ	D
46·8	65	4·28	5·46
72·6	140	4·46	7·85
86·9	200	4·35	11·1
95·0	250	4·64	17·2
96·2	295	4·43	23·5
	Langsam		

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	Kristallisationsdauer in Min.	λ	D
19·7	8	2·96	3·21
37·8	13	2·87	3·36
55·9	20	2·81	3·76
60·6	19	2·88	4·03
84·3	35	2·81	6·07
96·1	60	2·67	10·45
	Schnell		

Bei langsamer Eindunstung ergibt sich der Verteilungsfaktor zu $\lambda = 4{\cdot}5$. Bei schneller Kristallisation dagegen ist der Verteilungsfaktor nur $\lambda = 2{\cdot}8$. (Die unbeträchtliche Abweichung des Faktors bei raschem Eindampfen dürfte auf ungleichmässige Eindunstungsgeschwindigkeit zurückzuführen sein.) Man sieht hiermit, dass bei der schnellen Eindunstung trotz der hohen Temperatur die Gleichgewichte nicht zur Ausbildung gelangt sind. Es kommt also tatsächlich sehr auf die Kristallisationsgeschwindigkeit an. Bei 85° C muss die Kristallisation mindestens mehrere Stunden dauern. Daraus ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur eine Kristallisationsdauer von mehreren Tagen zu verlangen ist. Um die Notwendigkeit einer langsamen Kristallisation direkt zu beweisen, haben wir noch eine weitere Versuchsreihe bei Zimmertemperatur durchgeführt. Wir haben unsere an *Ba*—*Ra*-Bromid angestellten Eindunstungsversuche in der Weise wiederholt, dass wir für eine noch langsamere Eindunstung als bei unseren ersten Versuchen sorgten. Die Eindunstungsgeschwindigkeit wurde etwa fünffach verkleinert. Es ergab sich dabei wieder das DOERNER-

HOSKINSsche Verteilungsgesetz, wie es auch zu erwarten war (s. Tab. 8). Der Verteilungsfaktor jedoch ergab sich durchschnittlich zu 9·2 anstatt 5·9 bei der schnelleren Eindunstung (s. Fig. 3). Durch diese Versuche ist einwandfrei gezeigt, dass die Kristallisation äusserst langsam geführt werden muss, wenn sich die Gleichgewichte zwischen Lösung und wachsender Oberfläche einstellen sollen. Bei der Ausfällung aus übersättigter Lösung (nach CHLOPIN) kann also von einer Gleichgewichtsausbildung keine Rede sein.

Tabelle 8. *Ra*—*Ba*-Bromid. Sehr langsame Eindunstung.

Ausgefällte *Ra*-Menge in Proz.	λ	D
17·5	9·2	10·5
29·4	9·1	10·6
69·5	9·5	17
80·4	9·2	16·9

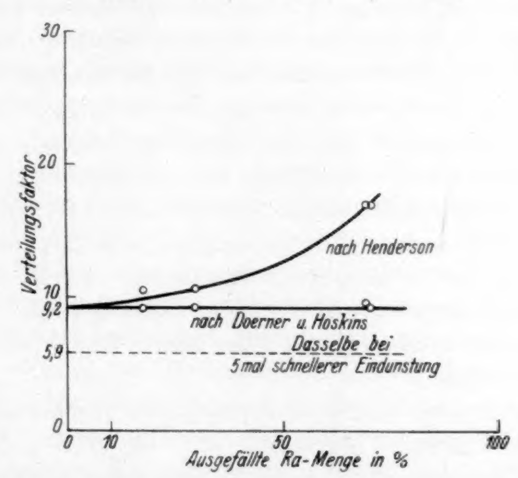


Fig. 3. Ergebnisse an *Ra*-*Ba*-Bromid bei besonders langsamer Eindunstung.

Die hier angedeutete Vorstellung von der Nichtausbildung der Gleichgewichte lässt sich übrigens in eine mathematische Form fassen. Es erscheint dadurch möglich, das gesamte hierher gehörige experimentelle Material, also auch die Ergebnisse von CHLOPIN, quantitativ zu deuten. Darüber soll in einer späteren Arbeit eingehend berichtet werden, da inzwischen noch einiges weitere experimentelle Material gesammelt werden soll. Es sei jedoch schon hier hervorgehoben, dass die Gültig-

keit des Nernst-Berthelotschen Satzes auch bei der Ausfällung nach der Chlopinschen Methode keine absolute ist und nur bei einigen Salzpaaren mit genügender Annäherung erfüllt ist.

Nur in einem Fall ist eine ganz strenge Gültigkeit des Nernst-Berthelotschen (Chlopin-Hendersonschen) Satzes zu erwarten. Nämlich dann, wenn die radiumhaltigen Kristalle gar nicht durch Ausfällung erzeugt werden, sondern dadurch, dass man inaktives Bariumsalz in einer radiumhaltigen Lösung mehrfach umkristallisieren lässt. Dass dabei eine Verteilung entsprechend dem Nernst-Berthelotschen Satz erhalten wird, ist leicht einzusehen. Wenn nämlich der ganze Kristall Oberfläche wäre, würde bestimmt der Nernst-Berthelotsche Satz erfüllt sein. Bei mehrfacher Umkristallisation kommt nun jeder Teil des Kristalls immer wieder an die Oberfläche und berührt sich zum Schluss mit der Endlösung. Dabei erhält also jeder Kristallteil so viel Radium, wie ihm nach dem Nernst-Berthelotschen Satz zukommt. Es gilt also im Endeffekt der Nernst-Berthelotsche Verteilungssatz. Chlopin, der die Radiumverteilung bei Umkristallisation des Bariumsalzes eingehend untersucht hat, hat in diesem Fall das Nernst-Berthelotsche Gesetz exakt bestätigen können.

Herr W. Forstmann hat uns darauf aufmerksam gemacht, dass möglicherweise nach der Ausfällung des radiumhaltigen Bariumsalzes nachträglich eine Umkristallisation (Ostwaldsche Reifung) des Niederschlags eintritt und dabei die ursprünglich dem Doerner- und Hoskinsschen Gesetz entsprechende Verteilung durch eine Nernst-Berthelotsche ersetzt wird. Wir haben daher geprüft, ob eine solche Umkristallisation tatsächlich auftreten kann. Hierzu wurden folgende Versuche ausgeführt.

Es wurden zwei Bariumbromidlösungen gleicher Konzentration und gleichen Volumens hergestellt, die bei 60° C gesättigt waren. Eine dieser Lösungen war mit *Th* X (*Ra*) versetzt. Aus beiden Lösungen wurden bei 0° schöne Kriställchen kristallisiert, filtriert, und die Kristalle des mit *Th* X versehenen Versuchs in die Mutterlauge des *Th* X-freien Versuchs gegeben und umgekehrt. Beides wurde 24 Stunden bei 0° C aufgehoben und bei beiden Versuchen im γ-Elektroskop Kristall und Filtrat gemessen. Es ergab sich, dass die aktive Mutterlauge an die inaktiven Kristalle praktisch keine Aktivität abgegeben hatte; ebenso hatten die radiumhaltigen Bromidkristalle kein Radium an die inaktive Mutterlauge abgegeben. Es war hier also keine Andeutung einer Umkristallisation zu bemerken.

Ausserdem wurde zur Klärung der Frage der Umkristallisation noch ein weiterer Versuch angestellt, wobei von folgender Überlegung ausgegangen wurde. Es ist bekannt, dass ein Kristall praktisch keinerlei Emaniervermögen besitzt[1]), d. h., dass er Radiumemanation, die in seinem Innern entsteht, nicht an den Aussenraum abgibt. Die Diffusionszeit, die die Emanation braucht, um aus dem Kristall zu entweichen, übertrifft ihre Lebensdauer bei weitem. Beim Lösen dagegen entweicht die Emanation quantitativ. Würde sich nun ein ausgefallener radiumhaltiger Niederschlag umkristallisieren, so würde er dabei seine Emanation abgeben, denn das einmal ausgefallene Radium würde zum Teil wieder in Lösung gehen und mit ihm die Emanation. Das Emaniervermögen lässt sich leicht bestimmen und es lässt sich quantitativ angeben, welcher Bruchteil der Kristalle in der Zeit umkristallisiert ist. Dieser Versuch wurde an Radium-Bariumchlorid und -bromid durchgeführt. Bei Zimmertemperatur wurde aus übersättigter Lösung kristallisiert, dann werden die gut ausgebildeten Kristalle verschieden lange (bis zu 4 Tagen) in der Lauge kräftig geschüttelt; darauf wurde abfiltriert, Kristalle und Mutterlauge luftdicht eingeschlossen und im γ-Elektroskop gemessen. Es ergab sich dabei stets, dass das Emaniervermögen der Kristalle nahezu Null war, d. h. die Kristalle haben keine Emanation an die Lösung abgegeben. Von einer Umkristallisation kann hier also keine Rede sein. Diese Methode wird sicher auch bei anderen Gelegenheiten ein bequemes und einfaches Mittel zur Messung der Umkristallisationsgeschwindigkeit bieten.

Dieses Resultat steht in scheinbarem Widerspruch zu den Ergebnissen von CHLOPIN und seinen Mitarbeitern, die bereits nach einigen Tagen eine vollständige Umkristallisation der Kristalle feststellen konnten. Die obige Verschiedenheit der Ergebnisse erklärt sich jedoch daraus, dass CHLOPIN und seine Mitarbeiter bei ihren Versuchen nicht natürlich gewachsene Kristalle, sondern ein besonders fein gepulvertes Kristallmehl benutzten. Wir haben bei Verwendung von Kristallmehl auch eine starke Umkristallisation festgestellt und so das Ergebnis von CHLOPIN und seinen Mitarbeitern vollauf bestätigt. Jedenfalls aber bleibt die Tatsache bestehen, dass die natürlich gewachsenen Kristalle keinerlei Umkristallisation zeigen. Bei der fraktionierten Kristallisation, wo man es ja mit natürlich gewachsenen Kristallen zu tun hat, werden also die Ergebnisse durch keinerlei nachträgliche Umkristallisation beeinflusst.

[1]) Z. B. O. HAHN und H. MÜLLER, Glastechn. Ber. 7, 380. 1929.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. O. HAHN für die Anregung zur Untersuchung dieses Gegenstandes und die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit bestens danken.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die logarithmische Verteilungsformel von DOERNER und HOSKINS die Verteilung des Radiums zwischen Lösung und Niederschlag genau wiedergibt, wenn die Versuchsbedingungen den Voraussetzungen der Theorie entsprechen (langsame Kristallisation durch Eindunsten).

2. Es wird darauf hingewiesen, dass der von CHLOPIN und von HENDERSON im Gegensatz zu der logarithmischen Verteilungsformel benutzte NERNST-BERTHELOTsche Verteilungssatz den experimentellen Befunden dieser Forscher in der Tat gut entspricht. Als Erklärung des scheinbaren Widerspruchs zwischen 1) und 2) wird festgestellt, dass es sich bei den Versuchsbedingungen von CHLOPIN (Kristallisation aus übersättigter Lösung) nicht um die Ausbildung wahrer Gleichgewichte zwischen Lösung und wachsender Kristalloberfläche handelt. Dieses wird durch Versuche belegt.

3. Es wird gezeigt, dass einmal ausgefallene gut gewachsene Kristalle keinerlei merkliche Veränderung mehr erfahren, dass also keinerlei nachträgliche Umkristallisation der Kristalle stattfindet.

Berlin-Dahlem, im Mai 1930.

Kinetische Untersuchungen über die Solvatation des Jods und über die sechsatomigen Jodmoleküle

Von

J. Gróh und E. Takács.

(Eingegangen am 26. 5. 30.)

Es wurde die von den Verfassern schon früher studierte Addition des Jods an Erucasäure in CCl_4 und CS_2 näher untersucht und gefunden, dass sie in ätherhaltigem CCl_4 und CS_2 langsamer verläuft als in reinem CCl_4 und CS_2. Aus der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (und auch aus der Verschiebung des Gleichgewichts der Addition) war es möglich, die Gleichgewichtskonstante der Solvatation des Jods mit Äther zu berechnen.

Weiterhin wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dijoderucasäure studiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit der schon früher gemachten Annahme über die Existenz sechsatomiger Jodmoleküle.

In einer früheren Arbeit[1]) bestimmten wir die Solvatationskonstanten des Jods in verschiedenen indifferenten (das Jod in violetter Farbe lösenden) Medien und im Falle verschiedener solvatbildenden (das Jod in brauner Farbe lösenden) Lösungsmitteln.

In Verbindung mit diesen Untersuchungen erhob sich die Frage, ob ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der solvatierten und nichtsolvatierten Jodmoleküle existiert, mit anderen Worten, ob der Umstand, dass z. B. die Jodmoleküle je ein Äthermolekül in Solvatform binden, mit einer Veränderung der Aktivität der Jodmoleküle verbunden ist.

Zur Prüfung dieser Frage untersuchten wir die Addition des Jods an der Erucasäure näher. Bezüglich dieser Reaktion zeigten wir früher[2]), dass sie in bezug auf die Erucasäure monomolekular, in bezug auf Jod aber trimolekular verläuft. Um letzteren Umstand erklären zu können, nahmen wir an, dass in den Jodlösungen folgendes Gleichgewicht existiert:

$$3J_2 \rightleftarrows J_6, \qquad (1)$$

und dass nur die sechsatomigen Jodmoleküle (deren Konzentration der dritten Potenz der Konzentration der J_2-Moleküle proportional ist) in Reaktion mit der Erucasäure treten. Wenn wir also die Erucasäure mit E und das Reaktionsprodukt, die Dijoderucasäure, mit EJ_2 be-

[1]) J. Gróh, Z. anorg. Ch. **162**, 287. 1927. [2]) J. Gróh und J. Szelestey, Z. anorg. Ch. **162**, 333. 1927.

zeichnen, so können wir den Mechanismus der Addition folgendermassen auffassen:

$$E + J_6 \rightleftarrows EJ_2 + 2J_2. \tag{2}$$

Wir bestimmten in der letzterwähnten Arbeit die Geschwindigkeitskonstante und die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion in CCl_4 und CS_2, also in zwei das Jod mit violetter Farbe lösenden Medien.

In der vorliegenden Arbeit studierten wir dieselbe Reaktion, aber in Anwesenheit eines solchen Lösungsmittels (Äther), mit dem das Jod ein Solvat bildet laut folgender Gleichung:

$$J_2 + S \rightleftarrows J_2S, \tag{3}$$

wo S das (solvatbildende) Äthermolekül und J_2S das Jodäthersolvat bedeutet.

Wir stellten vor allem fest, dass in reinem Äther keine Addition zwischen Jod und Erucasäure stattfindet: Der Jodtiter eines solchen Reaktionsgemisches nimmt auch nach mehreren Tagen nicht ab. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass die Solvatation des Jods in reinem Äther laut Gleichung (3) praktisch vollständig ist. Demzufolge ist in einer solchen Lösung die Konzentration der freien J_2-Moleküle und auch diejenige der J_6-Moleküle praktisch Null. Dieser Versuch zeigt zugleich, dass die solvatierten Jodmoleküle vom Standpunkt der Bildung von J_6-Molekülen inaktiv sind.

In den weiteren Versuchen studierten wir die Addition der Erucasäure und des Jods in CCl_4 und CS_2, wir fügten aber zu diesen Medien Äther in verschiedenen Mengen zu. Die Geschwindigkeit der Addition wurde dadurch verringert, und zwar um so mehr, je grösser die Konzentration des Äthers war. Nach dem Gesagten ist der Grund dieses Ergebnisses klar: Durch den Äther wird ein um so grösserer Teil des Jods laut Gleichung (3) inaktiviert, je grösser die Konzentration des Äthers ist. Aus der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit — und auch aus der Verschiebung des Gleichgewichts (2) — konnten wir die Gleichgewichtskonstante der Solvatation des Jods berechnen.

Im zweiten Teil unserer Arbeit beschäftigten wir uns mit der Geschwindigkeit der Zersetzung der Dijoderucasäure. Wir stellten fest, dass diese Zersetzung in der Tat gemäss dem unteren Pfeil der Gleichung (2) abläuft, d. h. die Dijoderucasäure kann sich nicht von selbst zersetzen. Eine Lösung der Dijoderucasäure in CCl_4 bleibt wochenlang farblos, also bildet sich kein freies Jod. Wird aber der Lösung ein wenig Jod zugemischt, so läuft die Zersetzung glatt ab, mit gut

messbarer Geschwindigkeit, und zwar in bezug auf Jod bimolekular. Diese Versuche verstärken die Richtigkeit unserer früheren Annahme über die Existenz von sechsatomigen Jodmolekülen.

Experimenteller Teil.

Die Versuchseinrichtung war im wesentlichen dieselbe wie bei unseren früheren Arbeiten mit SZELESTEY, d. h. wir führten unsere Messungen im Dunkelzimmer bei schwachem roten Licht aus. Das Reaktionsgemisch befand sich aber in einem lichtdichten Thermostaten. Unsere Methodik änderten wir aber dahin ab, dass wir das Reaktionsgemisch in einem einer Spritzflasche ähnlichen Gefäss im Thermostaten hielten und die Proben in überschüssigem Thiosulfat ausgeblasen haben. Den Überschuss desselben titrierten wir dann mit einer Jodlösung. Mit einer solchen Einrichtung arbeitend erhielten wir nun Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die um etwa 10% kleiner sind als diejenigen in unserer früheren Arbeit mit SZELESTEY, wo die Proben mittels einer Pipette entnommen, mit ungenügenden Mengen von Thiosulfat versetzt und im hellen Zimmer austitriert wurden. Der Grund dieser Abweichung liegt offenbar darin, dass die Reaktion bei der älteren Methodik auch während der Titration bis zu ihrer Beendigung, teilweise wohl infolge der Lichtwirkung, vor sich ging. Die Abänderung unserer Arbeitsweise verursachte auch eine Verschiebung in der erhaltenen Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Wir überzeugten uns in eigens hierzu ausgeführten Versuchen davon, dass die Thiosulfatüberschüsse keinen Fehler verursachten.

1. Geschwindigkeit der Addition der Erucasäure und des Jods in reinem und ätherhaltigem CCl_4 bei 25° C.

Unsere diesbezüglichen Resultate sind in den Tabellen 1 bis 11 zusammengefasst. Die Bedeutung der Bezeichnungen ist die folgende:

a = die Anfangskonzentration des Jods,
b = die Anfangskonzentration der Erucasäure,
S = die Konzentration des Äthers,
x_1 = die Konzentration des Reaktionsproduktes nach Einstellung des Gleichgewichts,
t = die Zeit in Minuten,
$a-x$ = die Konzentration des Jods im Zeitpunkt t, bestimmt durch Titration mit Thiosulfat. Der dem Zeitpunkt $t = \infty$ entsprechende Wert von $a-x$ ist diejenige Jodkonzentration, die dem Gleichgewicht entspricht.

Sämtliche Konzentrationen sind in Mol/Liter-Einheiten angegeben.

Der Wert von K_a, d. h. die Additionsgleichgewichtskonstante wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$K_a = \frac{k}{k'} = \frac{[EJ_2][J_2]^2}{[E][J_2]^3} = \frac{[EJ_2]}{[E][J_2]}, \tag{4}$$

bzw. den in den Tabellen angegebenen Bezeichnungen entsprechend (und nachdem in sämtlichen Versuchen $a = b$ ist):

$$K_a = \frac{x_1}{(a - x_1)^2}. \tag{5}$$

Die in den Tabellen angegebenen k-Werte, d. h. die Additionsgeschwindigkeitskonstanten berechneten wir mittels der Gleichung, die in der Arbeit mit Szelestey abgeleitet wurde.

Geschwindigkeit der Addition des Jods und der Erucasäure in reinem CCl_4 und in ätherhaltigem CCl_4 bei 25° C.

Tabelle 1. $S = 0$. $a = b = 0{\cdot}05$. $x_1 = 0{\cdot}01850$. $K_a = 18{\cdot}6$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
3·5	0·0484	82·0
19·0	0·0445	97·4
21·5	0·0430	90·0
24·85	0·0419	85·6
47·5	0·0384	88·1
75·0	0·0362	85·6
88·25	0·0354	87·6
102	0·0349	84·7
120	0·0343	87·7
∞	0·0315	—
		Mittel: **88·9**

Tabelle 2. $S = 0$. $a = b = 0{\cdot}05$. $x_1 = 0{\cdot}01850$. $K_a = 18{\cdot}6$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
9·2	0·0437	93·4
14·8	0·0415	85·1
23·0	0·0406	100·5
30·0	0·0404	92.5
33·0	0·0390	87·8
43·0	0·0370	87·7
60·1	0·0359	91·3
76·0	0·0341	89·5
111·5	0·0316	94·4
∞	0·0315	—
		Mittel: **91·1**

Tabelle 3. $S = 0{\cdot}15$. $a = b = 0{\cdot}05$. $x_1 = 0{\cdot}01760$. $K_a = 16{\cdot}77$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
7·0	0·0472	75·5
13	0·0453	75·3
21	0·0430	82·7
30	0·0414	80·0
68	0·0374	78·3
85	0·0365	76·4
106	0·0359	81·5
120	0·0355	74·6
∞	0·0324	—
		Mittel: **78·0**

Tabelle 4. $S = 0{\cdot}35$. $a = b = 0{\cdot}05$. $x_1 = 0{\cdot}01658$. $K_a = 14{\cdot}84$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
4	0·0485	66·5
12	0·0460	67·0
25	0·0437	60·6
69	0·0411	62·9
81	0·0379	56·7
112	0·0374	57·6
131	0·0363	60·8
∞	0·0334	—
		Mittel: **61·6**

Tabelle 5. $S=0\cdot451$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01600$. $K_a=13\cdot84$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
5	0·0483	57·4
15	0·0463	50·7
40	0·0426	50·0
65	0·0406	47·1
90	0·0384	51·9
120	0·0371	55·2
150	0·0363	54·4
∞	0·0340	—

Mittel: **51·7**

Tabelle 6. $S=0\cdot60$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01582$. $K_a=13\cdot53$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
13	0·0460	61·8
30	0·0441	45·5
45	0·0418	49·1
60	0·0405	50·6
75	0·0397	48·2
100	0·0386	45·8
120	0·0379	45·4
165	0·0372	47·0
∞	0·0342	—

Mittel: **51·0**

Tabelle 7. $S=0\cdot70$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01513$. $K_a=12\cdot45$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
10	0·0478	41·0
22	0·0456	41·9
35	0·0448	39·6
40	0·0438	37·5
70	0·0416	35·8
90	0·0401	38·8
120	0·0389	39·0
200	0·0371	35·9
∞	0·0349	—

Mittel: **38·7**

Tabelle 8. $S=0\cdot95$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01390$. $K_a=10\cdot67$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
15	0·0480	29·6
30	0·0461	30·4
60	0·0430	35·0
80	0·0426	28·7
138	0·0400	27·1
275	0·0373	33·5
∞	0·0361	—

Mittel: **31·7**

Tabelle 9. $S=0\cdot96$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01390$. $K_a=10\cdot67$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
10	0·0484	28·2
25	0·0464	28·2
40	0·0446	31·3
46	0·0435	30·9
70·5	0·0422	32·3
120	0·0405	28·1
135	0·0396	30·5
180	0·0385	30·7
255	0·0377	27·6
350	0·0367	30·1
380	0·0365	31·6
∞	0·0359	—

Mittel: **30·1**

Tabelle 10. $S=1\cdot08$. $a=b=0\cdot05$. $x_1=0\cdot01360$. $K_a=10\cdot28$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
10	0·0483	29·9
24·75	0·0466	27·2
67	0·0432	27·2
85	0·0420	28·1
122	0·0403	31·6
∞	0·0364	—

Mittel: **28·8**

Tabelle 11.

S	0	0·15	0·35	0·451	0·60	0·70	0·95	0·96	1·08
k	90·0	78·0	61·6	51·7	51·0	38·7	31·7	30·1	28·8
K_a	18·60	16·77	14.84	13·84	13·53	12·45	10·67	10·67	10·28
K_s aus k berechnet	—	1·34	1·36	1·29	1·38	1·39	1·29	1·26	1·31
K_s aus K_a berechnet	—	(3·06)	2·60	2·22	2·52	2·15	2·28	2·32	2·34

Die Resultate der Tabellen 1 bis 10 sind in der Tabelle 11 zusammengefasst. Wie zu ersehen ist, nehmen die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und der Gleichgewichtskonstante der Addition K_a mit zunehmender Konzentration des Äthers S im Medium ab. Aus beiden lässt sich die Solvatationsgleichgewichtskonstante des Jods K_s wie folgt berechnen:

a) Berechnung von K_s aus den Additionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Geschwindigkeit der Addition der Erucasäure und des Jods ist — wie wir früher gezeigt haben — proportional mit der Konzentration der Erucasäure E und mit der dritten Potenz der Konzentration der J_2-Moleküle. Wenn wir daher jetzt davon absehen, dass die Addition zu einem Gleichgewicht führt, ist die Gleichung der Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k[J_2]^3[E]. \tag{6}$$

Enthält aber das Medium auch Äther, so wird ein α-Bruchteil des Jods durch ersteren in Solvatform nach der Gleichung (3) gebunden gehalten und dadurch für die Addition inaktiviert. Aus der Konzentration des Jods, die sich durch die Titration mit Thiosulfat ergibt, kommt bezüglich der in Frage stehenden Reaktionen nur der Bruchteil $(1-\alpha)$ in Betracht. Demzufolge muss unsere Gleichung in diesem Falle wie folgt verändert werden:

$$\frac{dx}{dt} = k[(1-\alpha)[J_2]]^3[E] = k(1-\alpha)^3[J_2]^3[E]. \tag{7}$$

Führen wir die Versuche in ätherhaltigen Medien aus, so erhalten wir als Geschwindigkeitskonstante nicht die wirklichen k-Werte, sondern die Produkte $k(1-\alpha)$. Bezeichnen wir letztere mit χ, so wird

$$\chi = k(1-\alpha)^3$$

und

$$\alpha = 1 - \sqrt[3]{\frac{\chi}{k}}. \tag{8}$$

Laut Gleichung (3) ist aber die Gleichgewichtskonstante der Solvatation des Jods K_s

$$K_s = \frac{S[J_2](1-\alpha)}{[J_2]\alpha} = \frac{S(1-\alpha)}{\alpha}, \qquad (9)$$

nachdem die Konzentration des Äthers in sämtlichen Versuchen so hoch war, dass die Konzentration des in Solvatform durch das Jod gebundenen Äthers dabei vernachlässigt werden konnte.

Kennen wir also die in ätherhaltigen Medien erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, die in den Tabellen 3 bis 11 mit k, in der Gleichung (8) aber mit χ bezeichnet wurden, und auch diejenigen Geschwindigkeitskonstanten k, die in ätherfreien Medien bestimmt wurden, so können wir auf Grund der Gleichung (8) die Werte von α mittels der letzteren auch die Werte von K_s berechnen. Die Resultate sind in der vierten Horizontalreihe der Tabelle 11 enthalten.

b) Berechnung von K_s aus den Additionsgleichgewichtskonstanten K_a. Nach der Gleichung (4) ist die Additionsgleichgewichtskonstante

$$K_a = \frac{[EJ_2]}{[E][J_2]}.$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Dijoderucasäure — nach Einstellung des Gleichgewichts — mit $[EJ_2] = x_1$, die der freien Erucasäure mit $[E] = b - x_1$ und des freien Jods mit $[J_2] = a - x_1$, so ist

$$K_a = \frac{x_1}{(b - x_1)(a - x_1)}, \qquad (10)$$

wenn das Medium keinen Äther enthält, also die Konzentration des freien Jods $(a - x)$ ein Wert ist, der sich aus der direkten Titration ergibt. Enthält aber das Medium Äther, so gibt die Titration mit Thiosulfat die Summe des freien und des solvatierten Jods. Bezeichnen wir die Konzentration des letzteren mit y, so wird

$$K_a = \frac{x_1}{(b - x_1)(a - x_1 - y)},$$

bzw. nachdem in allen unseren Versuchen $a = b$ ist

$$K_a = \frac{x_1}{(a - x_1)(a - x_1 - y)}. \qquad (11)$$

Andererseits gilt aber für die Solvatation des Jods

$$K_s = \frac{(S - y)(a - x_1 - y)}{y}, \qquad (12)$$

Wenn wir die Abkürzung $(a-x_1)=d$ einführen, so wird die Gleichung die folgende Form annehmen:

$$K_a = \frac{x_1}{(d-y)\,d} \quad \text{und} \quad K_s = \frac{(d-y)(S-y)}{y}$$

woraus

$$K_s = \frac{x_1\left(S - d + \frac{x_1}{K_a d}\right)}{K_a d^2 - x_1}. \qquad (13)$$

Aus letzterer Gleichung können wir mit den bekannten Werten von x_1, S, d und K_a die Solvatationskonstante K_s berechnen. Die Resultate einer solchen Berechnung sind in der letzten Horizontalreihe der Tabelle 11 enthalten.

Wie ersichtlich, ergibt sich für K_s aus den Geschwindigkeitsmessungen im Mittel 1·33, aus den Gleichgewichtskonstanten aber 2·44. Die Resultate stimmen also nicht überein. Über den Grund dieser Abweichung sind wir leider auf experimentell schwer zugängliche Kombinationen angewiesen. In einer früheren Arbeit hatten wir — ebenfalls für CCl_4 als Medium — die Solvatationskonstante des Jods mit Äther nach der Methode der Löslichkeitsvergrösserung (loc. cit.) bestimmt und sie bei 0° C zu 0·909 und bei 11·4° C zu 1·205 gefunden. Extrapoliert man aus diesen beiden Werten auf 25° C, so ergibt sich 1·56, also ein Wert, der dem aus der Gleichgewichtsverschiebung erhaltenen (1·33) nahe steht.

Nachdem die Berechtigung dieser Extrapolation zum mindesten fraglich ist, haben wir die oben beschriebenen Versuche bei 0° C wiederholt.

2. Die Geschwindigkeit der Addition der Erucasäure und des Jods in reinem und ätherhaltigem CCl_4 bei 0° C.

Diese Versuche wurden genau so ausgeführt und berechnet, wie diejenigen der letzten Versuchsreihe. Die Resultate sind in den Tabellen 12 bis 17 enthalten und die Ergebnisse in der Tabelle 18 zusammengefasst. Wie zu ersehen ist, ergibt sich im Mittel für K_s aus den Geschwindigkeitsmessungen ein Wert von 1·45 und aus den Gleichgewichtskonstanten derjenige von 0·78. Die Abweichung zwischen den beiden Ergebnissen ist also auch hier eine beträchtliche. Der letztere Wert (0·78) steht aber demjenigen nahe, welchen wir aus den Messungen der Vergrösserung der Löslichkeit erhielten (0·909).

Geschwindigkeit der Addition des Jods und der Erucasäure in reinem CCl_4 und in ätherhaltigem CCl_4 bei 0° C.

Tabelle 12. $S = 0$. $a = b = 0·032$. $x_1 = 0·01855$. $K_a = 102·5$.

t	$a-x$	k
0	0·0320	—
5	0·0314	123
10	0·0307	127
20	0·0298	109
37	0·0291	122
45	0·0277	122
62	0·0267	115
101	0·0255	114
108	0·0246	118
158	0·0232	112
202	0·0222	109
440	0·0192	108
1210	0·0189	109
∞	0·01345	—
		Mittel: **115**

Tabelle 13. $S = 0$. $a = b = 0·032$. $x_1 = 0·01855$. $K_a = 102·5$.

t	$a-x$	k
0	0.0320	—
6	0·0313	123
12	0·0305	128
25	0·0291	131
45	0·0279	115
62	0·0270	108
90	0·0253	117
150	0·0236	106
230	0·0214	112
330	0·0201	109
1100	0·0158	109
∞	0·01345	—
		Mittel: **116**

Tabelle 14. $S = 0·25$. $a = b = 0·32$. $x_1 = 0·01710$. $K_a = 77$.

t	$a-x$	k
0	0·0320	—
20	0·0307	76·2
35	0·0299	71·9
70	0·0281	71·3
100	0·0287	73·3
160	0·0257	69·0
280	0·0232	65·8
304	0·0224	72·1
511	0·0208	62·8
∞	0·0149	—
		Mittel: **72·7**

Tabelle 15. $S = 0·504$. $a = b = 0·032$. $x_1 = 0·01600$. $K_a = 62·5$.

t	$a-x$	k
0	0·0320	—
10·6	0·0314	51·0
20	0·0311	48·1
35	0·0308	52·0
64	0·0275	68·0
110	0·0208	47·0
233	0·0252	50·0
345	0·0241	41·0
435	0·0234	41·3
810	0·0210	40·8
∞	0·0160	—
		Mittel: **51·0**

Tabelle 16. $S = 0·747$. $a = b = 0·032$. $x_1 = 0·01518$. $K_a = 53·6$.

t	$a-x$	k
0	0·0320	—
20	0·0314	39·6
30	0·0311	32·4
55	0·0305	29·0
59	0·0303	31·0
140	0·0285	31·5
210	0·0275	29·6
285	0·0265	29·6
427	0·0248	30·0
1240	0·0211	27·3
∞	0·01682	—
		Mittel: **31·1**

Tabelle 17. $S = 1·01$. $a = b = 0·032$. $x_1 = 0·01420$. $K_a = 44·8$.

t	$a-x$	k
0	0·0320	—
70	0·0306	22·0
98	0·0298	25·1
156	0·0290	23·0
217	0·0284	21·0
360	0·0270	19·0
443	0·0262	21·0
510	0·0256	20·0
∞	0·0170	—
		Mittel: **21·6**

Tabelle 18.

S	0	0·25	0·504	0·747	1·01
k	115·5	72·7	51·0	31·1	21·6
K_a	102·5	77	62·5	53·6	44.8
K_s aus k berechnet .	—	1·50	1·61	1·36	1·35
K_s aus K_a berechnet	—	0·74	0·78	0·82	0·78

3. Die Geschwindigkeit der Addition der Erucasäure und des Jods in reinem und ätherhaltigem CS_2 bei 25° C.

Wir wiederholten unsere Versuche auch in CS_2 als Medium; die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 19 bis 26, die Endergebnisse in Tabelle 27 zusammengestellt, und ist ihnen leicht zu

Geschwindigkeit der Addition des Jods und der Erucasäure in reinem CS_2 und in ätherhaltigem CS_2 bei 25° C.

Tabelle 19. $S = 0$. $a = b = 0·05$.
$x_1 = 0·01055$. $K_a = 6·78$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
8	0·0489	24·2
18	0·0479	22·1
28	0·0472	20·2
37	0·0465	19·9
49	0·0456	20·7
90	0·0436	20·5
∞	0·03945	—

Mittel: **21·2**

Tabelle 20. $S = 0$. $a = b = 0·05$.
$x_1 = 0·01055$. $K_a = 6·78$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
8	0·0494	(12·5)
30	0·0472	18·5
35	0·0450	22·7
85	0·0437	21·7
120	0·0424	22·2
155	0·0420	19·4
300	0·0400	23·6
391	0·0399	19·5
∞	0·03945	—

Mittel: **21·1**

Tabelle 21. $S = 0·45$. $a = b = 0·05$.
$x_1 = 0·00953$. $K_a = 6·44$.

t	$a-x$	k
0	0·05	—
20	0·0493	(61·0)
45	0·0470	14·7
60	0·0461	14·8
80	0·0450	16·3
120	0·0436	16·7
145	0·0431	16·3
310	0·0411	17·7
380	0·0409	17·8
∞	0·04047	—

Mittel: **16·2**

Tabelle 22. $S = 0$. $a = b = 0·1$.
$x_1 = 0·03115$. $K_a = 6·57$.

t	$a-x$	k
0	0·1	—
4	0·0924	25·4
10	0·0846	27·7
17	0·0800	25·3
28	0·0750	27·3
40	0·0726	26·8
45	0·0719	26·5
70	0·0700	26·7
∞	0·06885	—

Mittel: **26·5**

Tabelle 23. $S = 0$. $a = b = 0{\cdot}1$. $x_1 = 0{\cdot}03115$. $K_a = 6{\cdot}57$.

t	$a-x$	k
0	0·1	—
4·5	0·0914	24·9
15	0·0817	24·9
31	0·0752	24·2
45	0·0726	24·0
52	0·0713	25·9
75	0·0705	23·5
80	0·0700	26·7
∞	0·06885	—
		Mittel: **24·9**

Tabelle 24. $S = 0{\cdot}752$. $a = b = 0{\cdot}1$. $x_1 = 0{\cdot}02795$. $K_a = 5{\cdot}38$.

t	$a-x$	k
0	0·1	—
10	0·0881	18·1
20	0·0844	14·3
30	0·0817	13·0
40	0·0791	12·9
55	0·0764	14·1
82	0·0751	13·0
87	0·0744	14·0
92	0·0739	12·8
∞	0·07205	—
		Mittel: **13·5**

Tabelle 25. $S = 1{\cdot}0$. $a = b = 0{\cdot}1$. $x_1 = 0{\cdot}02660$. $K_a = 4{\cdot}93$.

t	$a-x$	k
0	0·1	—
15	0·0890	10·9
23	0·0854	11·2
30	0·0831	11·4
45	0·0791	12·7
70	0·0786	9·7
105	0·0754	10·2
∞	0·0734	—
		Mittel: **11·0**

Tabelle 26. $S = 1{\cdot}016$. $a = b = 0{\cdot}1$. $x_1 = 0{\cdot}02660$. $K_a = 4{\cdot}93$.

t	$a-x$	k
0	0·1	—
26·8	0·0844	10·9
60	0·0769	12·3
78	0·0767	10·5
105	0·0747	12·7
150	0·0744	10·5
163	0·0739	11·8
189	0·0737	10·8
∞	0·07340	—
		Mittel: **11·3**

Tabelle 27.

S	0	0	0·45	0	0	0·752	1·000	1·016
k	21·2	21·1	16·2	26·5	24·9	13·5	11·8	11·3
K_a	6·78	6·78	6·44	6·57	6·57	5·38	4·93	4·93
K_s aus k berechnet	—	—	3·42	—	—	3·15	3·17	3·22
K_s aus K_a berechnet	—	—	2·68	—	—	2·82	3·12	2·87

entnehmen, dass zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Solvatationskonstanten (aus den Geschwindigkeitsmessungen 3·27 im Mittel und aus den Additionsgleichgewichtskonstanten 2·87 im Mittel) kein so grosser Unterschied vorhanden ist als bei den früher beschriebenen Versuchen in CCl_4 als Medium.

4. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dijoderucasäure.

Nach der erwähnten Gleichung (2)

$$E + J_6 \rightleftarrows EJ_2 + 2J_2$$

haben wir uns die Addition der Erucasäure und des Jods so vorzustellen, dass durch die Reaktion je ein Molekül der Erucasäure und J_6 ein Dijoderucasäuremolekül und zwei Moleküle J_2 entstehen. Laut des unteren Pfeiles dieser Gleichung zersetzt sich ein Dijoderucasäuremolekül dadurch, dass es mit zwei Molekülen J_2 reagiert.

Um unsere Annahme über die Existenz der J_6-Moleküle zu bekräftigen, erschien es wünschenswert diese letztere Reaktion näher zu prüfen.

Zu diesem Behufe führten wir vor allem den folgenden qualitativen Versuch durch: Ein Reaktionsgemisch von Erucasäure und Jod in CCl_4 als Medium liessen wir so lange stehen, bis sich das Gleichgewicht einstellte. Dann haben wir das freie Jod mit $Na_2S_2O_3$ neutralisiert, die CCl_4-Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und durch ein mit CCl_4 befeuchtetes Filter filtriert. Die wasserklare, farblose Lösung — die also nur Dijoderucasäure und Erucasäure enthielt — wurde nun im Dunkelzimmer aufbewahrt. Sie blieb wochenlang farblos, wodurch erwiesen ist, dass sich die Dijoderucasäure von selbst nicht zersetzt. Als wir aber der Lösung ein wenig Jod zusetzten, konnten wir — durch Titrieren mit Thiosulfat — leicht zeigen, dass der Jodtiter der Lösung zunimmt, und zwar so lange, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellt. In Anwesenheit von freiem Jod zersetzt sich also die Dijoderucasäure glatt, was für die Richtigkeit obiger Gleichung spricht.

Um die Geschwindigkeit der Zersetzung messen zu können, verfuhren wir folgendermassen: Es wurde ein Reaktionsgemisch mit CCl_4 angefertigt, in dem die Anfangskonzentration der Erucasäure und des Jods je $^1/_{10}$ Mol/Liter war. Das Gemisch stand in einem Thermostaten von 25° C so lange, bis sich das Gleichgewicht einstellte. Danach wurde ein Teil der Lösung auf das 10fache, ein anderer Teil auf das 20fache mit CCl_4 verdünnt. Den Zeitpunkt des Verdünnens nahmen wir als $t=0$ und titrierten nun von Zeit zu Zeit die Lösung mit Thiosulfat. In einem anderen Falle waren die Anfangskonzentrationen je 0·2 Mol/Liter und — nach Einstellung des Gleichgewichts — verdünnten wir die Lösung auf das 5-, 10- und 20fache Volumen mit reinem CCl_4. Die Resultate sind in den Tabellen 28 bis 32 zusammengefasst. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k geschah in folgender Weise:

Geschwindigkeit der Zersetzung der Dijoderucasäure in CCl_4 bei 25° C.

Tabelle 28.

$a' = b' = 0{\cdot}00509$. $c = 0{\cdot}00491$.

t	$a'+x$	k'
0	0·00509	—
330	0·00534	6·6
1320	0·00594	5·5
2820	0·00672	5·0
2880	0·00679	4·6
4260	0·00728	4·6
5690	0·00765	4·2
6960	0·00788	4·0
8580	0·00817	4·0
∞	0·00860	—

Mittel: **4·81**

Tabelle 29.

$a' = b' = 0{\cdot}002545$. $c = 0{\cdot}002455$.

t	$a'+x$	k'
0	0·002545	—
60	0·00255	5·9
1098	0·00265	5·5
2580	0·00279	4·6
5340	0·00308	5·4
9660	0·00346	5·3
∞	0·004605	—

Mittel: **5·34**

Tabelle 30.

$a' = b' = 0{\cdot}01692$. $c = 0{\cdot}02308$.

t	$a'+x$	k'
0	0·01692	—
45	0·0185	6·4
82	0·0193	5·5
127	0·0204	5·0
166	0·0215	4·8
242	0·0231	5·3
344	0·0246	5·1
409	0·0251	4·9
∞	0·0267	—

Mittel: **5·28**

Tabelle 31.

$a' = b' = 0{\cdot}00846$. $c = 0{\cdot}01154$.

t	$a'+x$	k'
0	0·00846	—
185	0·00931	6·0
245	0·00980	7·5
373	0·01031	6·3
491	0·01102	6·5
745	0·01132	6·6
1380	0·01386	5·3
1595	0·01417	5·0
1805	0·01487	5·7
∞	0·01552	—

Mittel: **6·11**

Tabelle 32. $a' = b' = 0{\cdot}00423$. $c = 0{\cdot}00577$.

t	$a'+x$	k'
0	0·00423	—
301	0·00443	6·4
509	0·00470	6·5
2007	0·00571	6·5
3205	0·00660	6·5
4290	0·00731	6·4
7020	0·00776	4·6
8790	0·00820	4·8
∞	0·00862	—

Mittel: **5·95**

Nach dem Verdünnen war die Konzentration des Jods, der Erucasäure und der Dijoderucasäure a', b' und c. Nach t Minuten seien aber die Konzentrationen derselben Stoffe $a'+x$, $b'+x$ und $c-x$ gewesen. Laut Gleichung (2) ist die Geschwindigkeit der Zersetzung

$$\frac{dx}{dt} = k'[EJ_2][J_2]^2 - k[E][J_2]^3 = k'(c-x)(a'+x)^2 - k(b'+x)(a'+x)^3.$$

Nach Einstellung des neuen Gleichgewichts wird andererseits

$$\frac{k}{k'} = K = \frac{c - x_1}{(a'+x_1)(b'+x_1)}. \tag{14}$$

Aus der oberen Differentialgleichung folgt, dass[1])

$$\frac{dx}{(a'+x)^2[k'(c-x) - k(a'+x)(b'+x)]} = dt$$

und

$$-\frac{dx}{-(a'+x)^2\left[x^2 + \left(\frac{k'}{k} + a' + b'\right)x + a'b' - \frac{k'}{k}c\right]} = k\,dt = Kk'\,dt.$$

Wir können weiterhin schreiben

$$\frac{dx}{(a'+x)^2(\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} = -Kk'dt, \tag{15}$$

wo ξ_1 und ξ_2 die beiden Wurzeln der Gleichung

$$x^2 + \left(\frac{k'}{k} + a' + b'\right)x + a'b' - \frac{k'}{k}c = 0$$

sind. Ist dabei $\xi_2 = x_1$, so ist

$$\xi_1 = \frac{-[a'b' + (a'+b')c + cx_1]}{c - x_1}.$$

Die Gleichung (15) kann nun in Partialbrüche zerlegt werden. Schreiben wir zu diesem Zweck:

$$\frac{1}{(a'+x)^2(\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} = \frac{A}{(a'+x)^2} + \frac{A_1}{(a'+x)} + \frac{B}{\xi_1 - x} + \frac{C}{\xi_2 - x}.$$

Multiplizieren wir mit $(a'+x)^2$ und setzen wir statt x den Wert von $-a'$ ein, so wird

$$A = \frac{1}{(\xi_1 + a')(\xi_2 + a')}.$$

---

[1]) Diese Ableitung und Integration hat Herr J. Szelestey durchgeführt, wofür wir ihm zu grösstem Dank verpflichtet sind.

Wird nun die mit $(a'+x)^2$ multiplizierte Gleichung nach x differentiiert, so folgt:

$$\frac{d}{dx}\cdot\frac{1}{(\xi_1-x)(\xi_2-x)}=\frac{\xi_1+\xi_2-2x}{(\xi_1-x)^2(\xi_1-x)^2}=\frac{d}{dx}\left[A_1(a'+x)+\frac{B(a'+x)^2}{\xi_1-x_1}\right.$$
$$\left.+\frac{C(a'+x)^2}{\xi_2-x}\right]=A_1+\frac{d}{dx}\left[(a'+x)^2\left(\frac{B}{\xi_1-x}+\frac{C}{\xi_2-x}\right)\right]$$
$$=A_1+(a'+x)^2\frac{d}{dx}\left(\frac{B}{\xi_1-x}+\frac{C}{\xi_2-x}\right)+\left(\frac{B}{\xi_1-x}\right.$$
$$\left.+\frac{C}{\xi_2-x}\right)2(a'+x).$$

Setzen wir in dieser Gleichung $-a'$ statt x, so wird

$$A_1=\frac{\xi_1+\xi_2+2a'}{(\xi_1+a')^2(\xi_2+a')^2}.$$

Durch Multiplikation mit (ξ_1-x) und Substitution von x mit ξ_1 folgt:

$$B=\frac{1}{(\xi_1+a')(\xi_2-\xi_1)}.$$

Dasselbe wiederholen mit (ξ_2-x) und wir erhalten

$$C=\frac{1}{(\xi_2+a')^2\,\xi_1-\xi_2)}.$$

Wir können nun unsere Gleichung integrieren:

$$\int\frac{dx}{(a'+x)^2(\xi_1-x)(\xi_2-x)}=A\int\frac{dx}{(a'+x)^2}+A_1\int\frac{dx}{a'+x}+B\int\frac{dx}{\xi_1-x}$$
$$+C\int\frac{dx}{\xi_2-x}=\frac{-A}{a'+x}+A_1 l(a'+x)$$
$$-Bl(\xi_1-x)-Cl(\xi_2-x)=-Kk't+\text{const.}$$

Ist $t=0$, so ist auch $x=0$; also

$$\text{const}=\frac{-A}{a'}+A_1 l a'-Bl\xi_1-Cl\xi_2.$$

Schliesslich folgt aus den beiden letzten Gleichungen, dass

$$Kk't=\frac{-Ax}{a'(a'+x)}+Al\frac{a'}{a'+x}+Bl\frac{\xi_1-x}{\xi_1}+Cl\frac{\xi_2-x}{\xi_2}.$$

Wie die Angaben der Tabellen 28 bis 32 zeigen, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten k' von den Anfangskonzentrationen unabhängig und bleiben auch während des Verlaufs der Reaktion konstant. Bei Beurteilung der Übereinstimmung muss in Betracht gezogen

werden, dass wir — entsprechend der Natur der Reaktion — nur mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten konnten, durch welchen Umstand die Genauigkeit ungünstig beeinflusst wird.

Laut der Gleichung (4) ist

$$K_a = \frac{k}{k'},$$

wo K_a die Gleichgewichtskonstante der Addition, k aber die Additionsgeschwindigkeitskonstante bedeutet. Nachdem beide Werte uns bekannt sind, wird:

$$k' = \frac{k}{K_a} = \frac{90{\cdot}0}{18{\cdot}6} = 4{\cdot}84.$$

Der unmittelbar bestimmte Wert von k ist aber $k = 5{\cdot}21$ (siehe Tabellen 28 bis 32). Die Abweichung ist offenbar auf die Summierung der vielen möglichen Versuchsfehler zurückzuführen. Sehen wir hiervon ab, so können wir die Gleichung (2) als richtig ansehen, was gleichzeitig einen neuen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme der Existenz sechsatomiger Jodmoleküle bietet.

Zu den Versuchen haben wir zum Teil diejenige Apparatur verwendet, welche der Ungarische Naturwissenschaftliche Forschungsfond unserem Institut zur Verfügung gestellt hat.

Diese Arbeit wurde vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 16. Dezember 1929.

Budapest, Chem. Institut d. Kgl. Ungarischen Tierärztlichen Hochschule.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XX.

Über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktiver Kohle.

Von

Nikolai Schilow, Helene Schatunowskaja und Konstantin Tschmutow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 30.)

Es wird ausser den früher beobachteten zwei basischen Kohleoberflächenoxyden (Oxyd A und Oxyd B) ein saures Oxyd C experimentell festgestellt und dessen Eigenschaften sowie auch dessen Rolle bei Adsorptionserscheinungen, Aktivierungsprozessen und Oxydation der Kohle skizziert.

A. Vorbemerkungen.

In einer früheren Mitteilung[1]) haben zwei von uns (SCHILOW und TSCHMUTOW) gezeigt, dass an der Oberfläche der aktiven Kohle zwei verschiedene Oxyde entstehen, deren Bildung durch den Sauerstoffdruck geregelt wird. Weitere Versuche über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktiver Kohle haben uns einige Tatsachen entdeckt, welche in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden.

Wir wollen im weiteren provisorisch und unverbindlich das Oxyd, welches bei niederen Sauerstoffdrucken (10^{-6} bis etwa 2 mm) stabil ist, als Oxyd A, das zweite, welches bei höheren Drucken (von etwa 2 mm bis 3 Atm. untersucht) entsteht, als Oxyd B bezeichnen. Beide sind fähig, ausschliesslich Säure zu adsorbieren. Den beiden ist daher basischer Charakter zuzuschreiben und dabei ist die Adsorptionsfähigkeit des Oxyds B viel stärker als diejenige des Oxyds A.

Bekanntlich sind aber auch Kohlezustände bekannt, welche durch die Adsorptionsfähigkeit gegen Alkali charakterisiert werden[2]). Nach den Versuchen von M. DUBININ[3]) (siehe weiter unten) sind es Kohlesorten, welche bei mässigen Temperaturen (500° bis 800° C) aktiviert oder nachträglich bis 500° bis 600° C an der Luft erhitzt werden. Nach diesen Tatsachen liegt die Vermutung nahe, dass bei bestimmten Bedingungen ein saures Oxyd an der Kohleoberfläche entsteht. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung völlig bestätigt.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **148**, 233. 1930. [2]) Vgl. SCHILOW, Koll. Z. im Druck. [3]) Vgl. DUBININ, Z. physikal. Ch. **140**, 81. 1929. Vgl. auch KRUYT und DE KADT, Koll. Z. **47**, 44. 1929.

Wenn man Kohle auf 550° C im Vakuum oder auf 400° bis 700° C im Kohlendioxydstrom erhitzt, so bleibt der Zustand der Kohleoberfläche unverändert. Dagegen liefert die Erhitzung der Kohle an der Luft auf 400° bis 800° C höchst eigentümliche Resultate. Bei 300° C ändern sich die Adsorptionseigenschaften der Kohle praktisch nicht. Erst von einer höheren Temperatur an beginnt die Adsorptionsfähigkeit gegen Alkali sich zu äussern und gleichzeitig wird die Säure schwächer adsorbiert[1]). Die beiden entsprechenden Kurven (Abszissenachse = Temperatur, Ordinatenachse = Adsorption von Säure bzw. von Alkali) verlaufen (vgl. weiter unten) wie Spiegelbilder zueinander. Bei etwa 500° C erreicht die Erscheinung ihr Maximum und bei Temperaturen höher als 850° C kehrt die Kohle zu ihrem Ausgangszustand zurück. Die Kohle adsorbiert dann wieder ausschliesslich Säure, aber nicht das Alkali.

Die Erscheinung lässt sich plausibel deuten, wenn man die Existenz eines sauren Oxyds (Oxyd C), welches in ziemlich engen Temperaturgrenzen stabil ist, annimmt. Wir dachten zuerst[2]), dass dem aktiven Oxyd ein amphoterer Charakter zugeschrieben werden soll, weil dasselbe fähig ist, Alkali und Säure zu adsorbieren, und haben diese Eigenschaft dem Oxyd B zugeschrieben. Unsere neuen Versuche zeigen aber unzweideutig, dass ein Oxyd C mit sauren Eigenschaften angenommen werden muss, welches allein und an und für sich Alkali adsorbiert. Die parallele Adsorption der Säuren wäre dann durch den unvollständigen Verbrauch des basischen Oxyds B bei der Bildung des Oxyds C oder durch Bildung aus den beiden eines inneren Salzes, welches einen Austausch mit Alkali und Säure gestattet, zu deuten.

Merkwürdigerweise fallen die Stabilitätsgrenzen des Oxyds C mit dem Hauptintervall des Temperaturgleichgewichts der Reaktion: $C + CO_2 \gtreqless 2CO$ (450° bis 900° C), sowie auch mit den höchst interessanten Angaben von Madhavlal Suhklal Shah[3]) zusammen, dass nämlich von etwa 300° bis etwa 800° C die mit Sauerstoff beladene Kohle im Vakuum zuerst CO_2, dann CO abgibt. Wir erlauben uns zum Vergleich mit unseren Ergebnissen die Kurve, welche für die Konzentrationsänderungen von CO_2 bzw. CO beim Gleichgewicht $C + CO_2$

[1]) Bekanntlich erfolgt die Oxydation der aktiven Kohle auch bei niederen Temperaturen (vgl. Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. **133**, 188. 1928), aber die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist unbedeutend und ändert offenbar den Zustand der Oberfläche von der Kohle nicht, weil das Oberflächenoxyd, welches dabei verbraucht wird, sich sofort nachbildet. [2]) Schilow, loc. cit. [3]) Madhavlal Sukhlal Shah, J. chem. Soc. London **1929**, 2673, siehe Fig. 5.

$\gtreqless 2CO$ nach den Zahlen von BOUDOUARD[1]) aufgezeichnet ist, hier anzugeben (Fig. 1). Man wäre vielleicht geneigt anzunehmen, dass bei der Bildung des Oxyds C ein Temperaturgleichgewicht vorliege. Dies widerspricht aber mehreren Tatsachen, z. B. derjenigen, dass das Oxyd C bei hohen Temperaturen ($>900°$ C) wieder unstabil wird. Es ist daher die Bildung und Zersetzung des Oxyds C vielmehr als ein kinetischer stationärer Zustand zu betrachten, welcher sich bei bestimmten Bedingungen einstellt, analog damit, was wir für die Zwischenstufen der komplizierten Reaktion öfters beobachten (z. B. bei radioaktiven Umwandlungen). Bei Temperaturen bis 300° C ist die Geschwindigkeit der Oxydation des Oxyds B zum Oxyd C offenbar praktisch unbedeutend. Von 300° bis etwa 500° C wird das Oxyd C schneller gebildet als zersetzt, so dass seine Konzentration an der Kohleoberfläche sich vermehrt, wobei seine Zersetzung hauptsächlich unter Bildung von CO_2 erfolgt. Bei Temperaturen von 500° bis 850° C beginnt aus dem Oxyd B direkt CO sich abzuspalten, die Neubildung vom Oxyd C bleibt nach und seine Konzentration, wie auch die Ausscheidung von CO_2, fällt allmählich bis praktisch zu Null ab. Bei hohen Temperaturen ($>900°$ C) lässt sich die Zwischenbildung des Oxyds C nicht mehr wahrnehmen, und das auch unstabil gewordene Oxyd B liefert, sobald gebildet, direkt CO als das einzige Produkt der Verbrennung der Kohle bei diesen Bedingungen.

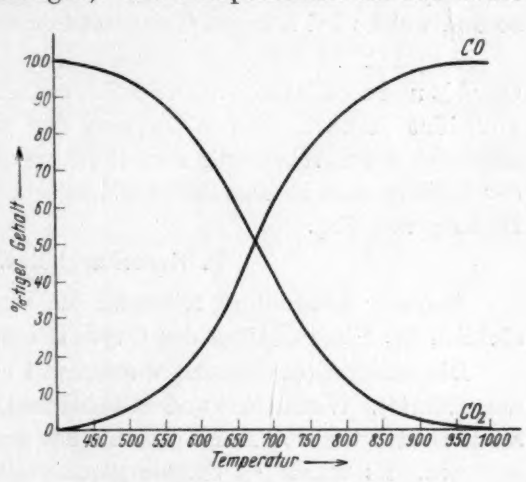


Fig. 1.

Unsere bisherigen Versuche lassen vorläufig folgende Punkte zur Charakteristik der Kohleoberflächenoxyde A, B und C kurz zusammenfassen.

Oxyd A bildet sich im Vakuum aus dem Oxyd B, nicht aus dem Oxyd C. Stabil bei Sauerstoffdrucken von 10^{-6} bis etwa

[1]) BOUDOUARD, Ann. Chim. (7) **24**, 5. 1901.

2 mm. Adsorbiert Säure, aber kein Alkali. Nach den Vorversuchen wird von CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert (wird durch CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur aktiviert).

Oxyd B. Stabil bei Sauerstoffdrucken höher als 2 mm und bei Temperaturen bis etwa 300° C. Bei dieser Temperatur beginnt es sich zeitlich zum Oxyd C zu oxydieren. Adsorbiert Säure, und dabei stärker als das Oxyd A, adsorbiert nicht das Alkali. Reduziert CO_2 mit merklicher Geschwindigkeit bei Temperaturen höher als etwa 700° C. Bei dieser Temperatur wird es von der Kohle als CO abgespalten. Das Oxyd B bestimmt den gewöhnlichen Zustand der aktiven Kohlesorten, welche bei höheren Temperaturen erhalten werden.

Oxyd C. Stabil gegen Druckänderungen. Bildet sich aus dem Oxyd B und zersetzt sich auch zeitlich zwischen 300° und 850° C. Adsorbiert Alkali. Die Adsorption der Säure verdankt es wahrscheinlich der unvollständig verlaufenden Oxydation von Oxyd B oder der Bildung eines inneren Salzes mit diesem Oxyd. Zersetzt sich unter Bildung von CO_2.

B. Experimentelles.

In dieser Abhandlung teilen wir die Versuche mit, welche hauptsächlich die Eigenschaften des Oxyds C betreffen.

Die Adsorptionsversuche wurden mit etwa $^1/_{30}$ norm. Lösungen ausgeführt[1]). Wenn nicht anders angegeben, wurde mit Methylorange als Indicator titriert. Auf 1 g Kohle hat man 25 cm³ der Lösung genommen. Es wurde $^1/_2$ Stunde geschüttelt, dann zentrifugiert und titriert. Die aktive Kohle wurde aus umkristallisiertem und in einer elektrisch geheizten Quarzschale verkohltem Zucker durch Aktivierung bei etwa 900° C im CO_2-Strom (8 Stunden) bereitet. Das aktive Produkt adsorbiert 41·5% HCl, dagegen adsorbiert es nicht das Alkali. Die Methodik der Adsorptionsversuche im Vakuum ist in der Abhandlung von Schilow und Tschmutow[2]) eingehend beschrieben.

1. Adsorption von Alkali und Säure durch das Oxyd C. Die aktive Kohle wird in ein Probierröhrchen aus Quarzglas an der Luft elektrisch bis zu der gewünschten Temperatur während 30 bis 40 Minuten erhitzt und schnell mit kaltem Wasser abgekühlt.

---

[1]) In der vorangehenden Abhandlung von Schilow und Tschmutow (loc. cit.) ist in der Tabelle die Konzentration der Salzsäure irrtümlicherweise zu 0·3 norm. statt 0·03 norm. angegeben. [2]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 41. 1929.

Tabelle 1.

T in Grad C	Adsorption von Alkali in Prozent	Adsorption von HCl in Prozent	Adsorption von H_3PO_4 in Prozent
250	0	41·5	27·0
325	8·1	26·5	—
450	18·0	23·0	—
525	—	22·5	15·0
575	18·4	—	—
650	15·0	27·5	—
800	3·5	41·0	—
1000	0	42·0	28·0

Die Zahlen der Tabelle 1 sind in der Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Kurve für H_3PO_4 verläuft parallel derjenigen für HCl, so dass die Reihenfolge der Adsorbierbarkeiten $HCl > H_3PO_4$ bei der Bildung vom Oxyd C nicht geändert wird. Man kann daher dessen Bildung nicht als Ursache der Umkehrung der Reihe: $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ welche M. Dubinin unter Umständen beobachtet hat, betrachten.

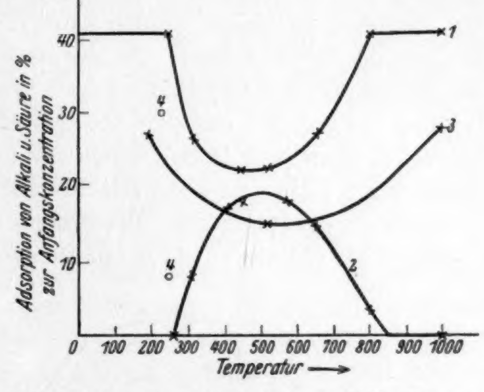


Fig. 2. Kurve *1*, Adsorption von HCl. Kurve *2*, Adsorption von $NaOH$. Kurve *3*, Adsorption von H_3PO_4. Punkte *4* entsprechen dem Versuche mit Ozon.

2. Vorstehende Versuche mit Ozon statt Luft ausgeführt:

$T = 250°$ C. Adsorption von Alkali 8·0 %. Adsorption von Säure 30·0 %.

Aus diesem Versuch sieht man deutlich (siehe entsprechende Punkte auf Fig. 2), dass Ozon die Bildung vom Oxyd C nur verhältnismässig unbedeutend begünstigt.

Ein ähnliches Resultat erhält man beim Erhitzen der Kohle im Druckgefäss mit Sauerstoff:

$T = 98°$ C. $P = 40$ Atm. Dauer 3 Stunden. Adsorption von Alkali 3 %
$T = 92°$ C. $P = 42$ „ „ 4 „ „ „ „ 4·5 %.

3. Beim Erhitzen der Kohle im CO_2-Strom bis zu der Temperatur von 650° C wird das Oxyd C nicht merklich gebildet.

Tabelle 2a.

T in Grad C	Adsorption von Alkali	
	mit Methylorange titriert in Prozent	mit Phenolphthalein titriert in Prozent
200	0	3·5
400	3·5	15·0
650	1·0	—

Auch das Erhitzen der Kohle im Vakuum führt nicht zur Bildung des Oxyds C, wie es folgender Versuch zeigt:

Tabelle 2b.

$T = 550°$ C. $P = 0{\cdot}002$ mm. Adsorption von Alkali 1%.

Diese Versuche sind insofern von Interesse, als sie beweisen, dass das Oxyd C nicht als kohlensaures Salz des Oxyds B, etwa in der Art von Mennige, formuliert werden kann (Versuche der Tabelle 2a). Die Bildung des Oxyds C kann offenbar auch nicht durch Selbstoxydation und -reduktion des Oxyds B erfolgen (Versuche der Tabelle 2b). Die Bildung des Oxyds C aus dem Oxyd B erfordert die Anwesenheit von Sauerstoff (bzw. von Ozon). Qualitativ haben wir die Adsorption von Alkali durch Kohle auch bei Bearbeitung derselben mit 15%iger Perhydrollösung hervorgerufen. Die Bildung des Oxyds C aus dem Oxyd B ist daher als ein Oxydationsprozess zu betrachten.

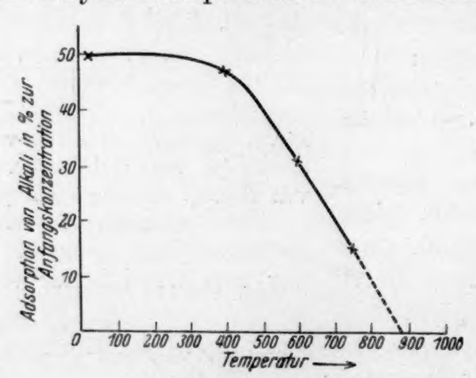


Fig. 3.

4. Das Evakuieren bis 10^{-5} mm allein ändert das Oxyd C nicht. Die Zersetzung desselben im Vakuum beginnt erst bei 400° C und erfolgt nach der Kurve, welche auf der Fig. 3 dargestellt ist. Die Kurve ist der CO_2-Kurve der Fig. 1 täuschend ähnlich, d. h. der Abfallskurve

der Konzentration von CO_2 beim Gleichgewicht $C + CO_2 \gtrless 2CO$. Besonders auffallend ist die Übereinstimmung der Temperaturgrenzen der beiden Kurven (400° bis 900° C).

Tabelle 3.

T in Grad C	Adsorption von Alkali in Prozent
18	50·0
400	47·5
600	31·0
750	14·5

Für die Versuche der Tabelle 3 wurde eine hochaktive Kohle angewendet, welche, nachträglich bis 500° C an der Luft erhitzt, 50% Alkali adsorbiert.

5. Nach unseren Versuchen könnte man erwarten, dass die Aktivierung der Kohle in einem Luftstrom bei mässigen Temperaturen (500° bis 750° C) solche Produkte liefern würde, welche Alkali zu adsorbieren fähig sind. Die Aktivierung bei höheren Temperaturen sowie auch die Aktivierung im CO_2-Strom soll zur Bildung von Kohlesorten führen, welche ausschliesslich Säure adsorbieren können. Dies bestätigt sich vollständig nach den Versuchen von M. Dubinin, welche er im hiesigen Laboratorium bereits früher und unabhängig von uns gelegentlich einer systematischen Untersuchung des Aktivierungsprozesses ausgeführt hatte. Diese Versuche von M. Dubinin sind noch nicht veröffentlicht und daher teilen wir einige davon mit Genehmigung von M. Dubinin mit, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren freundlichsten Dank aussprechen.

Tabelle 4.

a) Kohle Nr. 60.

	Adsorption von Alkali	
	mit Phenolphthalein titriert in Prozent	mit Methylorange titriert in Prozent
1. Zucker bei 600° C verkohlt, nicht aktiviert	24·1	21·5
2. Nach der Aktivierung:		
Aktivierungszeit 2 Stunden, Luftstrom 11·9 Liter/Std., $T = 500°$ C	81·6	79·2
Aktivierungszeit 4·75 Stunden, Luftstrom 9·95 Liter/Std., $T = 500°$ C	85·7	80·3

b) Kohle Nr. 72.

	Adsorption von Alkali	
	mit Phenolphthalein titriert in Prozent	mit Methylorange titriert in Prozent
1. Zucker bei 600° C und 750 mm Druck verkohlt nicht aktiviert	0	0
2. Nach der Aktivierung:		
Aktivierungszeit 50·6 Stunden, Luftstrom 0·36 Liter/Std., $T = 500°$ C	57·7	51
Aktivierungszeit 8 Stunden, Luftstrom 0·35 Liter/Std., $T = 500°$ C	11·0	7·8
Aktivierungszeit 8·25 Stunden, Luftstrom 0·36 Liter/Std., ***T = 850°*** C	***1·2***	***0***

c) Zucker bei 750° C verkohlt.

	Adsorption von Alkali	
	mit Methylorange titriert in Prozent	mit Phenolphthalein titriert in Prozent
1. Nicht aktiviert	0	1·2
2. Nach Aktivierung:		
Aktivierungszeit 8 Stunden, CO_2-Strom 1·78 Liter/Std., $T = 1000°$ C	<1	5·1
3. Nachträglich auf 500° im Luftstrom 13 Stunden erhitzt	94·9	91·3

Es sei noch dazu erwähnt, dass die meisten Kohlesorten, welche im hiesigen Laboratorium zur Untersuchung gelangen, durch Aktivierung bei 850° bis 900° C im CO_2-Strom erhalten werden. Sie adsorbieren ausschliesslich Säure, aber nicht das Alkali, wie auch die Kohle, welche zu der vorliegenden Arbeit bereitet wurde.

6. Versuche mit dem Oxyd A. Wir haben die Frage untersucht, ob das Oxyd A im Gegensatz zum Oxyd B mit CO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur aktiviert werden kann.

Das Oxyd A wurde durch Evakuieren der aktiven Kohle bis 0·01 mm Druck erhalten. Es wurde im vollen Abschluss vom fremden Sauerstoff mit verschiedenen Drucken von CO_2[1]) in Berührung gebracht und dann die Adsorption aus einer sauerstofffreien Lösung von HCl bestimmt. Erst nach erfolgter Adsorption und nach der Abtrennung von der Kohle wurde die Versuchsampulle geöffnet und

[1]) Die Kohlensäure wurde aus Magnesit erhalten, welches vorher in demselben Apparat im Vakuum erwärmt wurde.

die Lösung mit Methylorange als Indicator titriert. Die Versuchsmethode war daher dieselbe, welche zwei von uns (loc. cit.) bei den Versuchen im Hochvakuum angewendet haben. Wir haben bei diesen Versuchen folgende Resultate erhalten (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

	Adsorption von *HCl* in Prozent
Ausgangskohle	41·5
Oxyd A (Kohle bis 0·01 mm Druck evakuiert)	10·0
10 mm CO_2	9·6
360 mm CO_2	16·3
710 mm CO_2	17·9 bis 18·1

Wir nehmen nach den Ergebnissen unserer Versuche vorläufig an, dass die Aktivierung des Oxyds A mit seinem Übergang in das Oxyd B, d. h. mit einer Oxydation verbunden ist.

C. Besprechung der Ergebnisse.

Obgleich wir keineswegs behaupten wollen, dass der Chemismus der Elektrolytadsorption an der aktiven Kohle durch unsere Versuche endgültig entschieden ist, sei es uns doch gestattet, die Betrachtungen, welche einer von uns (Schilow) bereits aufgestellt hat[1]), zu präzisieren.

Wenn wir bei der Deutung der Struktur von Kohleoberflächenoxyden die Valenzverhältnisse des Kohlenstoffatoms nicht ausser Acht lassen wollen, so können die verschiedenen chemischen Zustände der Kohleoberfläche folgenderweise formuliert werden:

Oxyd A	Oxyd B		Oxyd C einheitlich	Oxyde B und C als inneres Salz.
$=C\!\!<\!\!O\!\!>\!\!C=$ (Ketten mit Brücken-O)	$=C\!\!<\!\!O$-Ketten	oder $=C=O$	$-C=O$, $>O$, $-C=O$	$-C=O$, $=C<O$, $-C=O$

[1]) Koll. Z. im Druck.

Obgleich diese Schemata nur als provisorisch gelten können, wird jedoch durch unsere Versuche experimentell festgestellt, dass die Adsorptionserscheinungen an der aktiven Kohle nicht durch die elektrochemischen Eigenschaften des Sauerstoffs allein, sondern durch die chemischen Eigenschaften der Sauerstoffoberflächenverbindungen des Kohlenstoffs bedingt werden.

Unsere Schemata lassen auch einen Blick auf den Chemismus der Oxydation der Kohle, sowie auch des Aktivierungsprozesses mit Sauerstoff bzw. Luft zu. Bis zu der Temperatur von 300° C ist das Oberflächenoxyd B stabil und die Oxydation der Kohle hat nur eine unbedeutende Geschwindigkeit. Bei 300° bis 700° C wird teils und zeitlich das Oxyd C gebildet und daraus Kohlensäure abgespalten, entsprechend der Oxydation der Kohle zu CO_2 bei mässigen Temperaturen. Dabei entsteht wieder das Oxyd B, welches das Oxyd C wiederholt entstehen lässt, so dass der Oxydationsprozess weiter fortschreitet:

$$\begin{matrix} \equiv C - C{=}O \\ \quad\quad > O \\ \equiv C - C{=}O \\ \\ \equiv C - C{=}O \\ \quad\quad > O \\ \equiv C - C{=}O \end{matrix} \xrightarrow{+O_2} \begin{matrix} =C{=}O \\ \quad\quad CO_2 \\ \equiv C - C{=}O \\ \\ \equiv C - C{=}O \\ \quad\quad CO_2 \\ =C{=}O \end{matrix} \xrightarrow{+O_2} \begin{matrix} -C{=}O \\ \quad > O \\ \equiv C - C{=}O \\ \\ \equiv C - C{=}O \\ \quad > O \\ -C{=}O \end{matrix} \quad \text{usw.}$$

Bei 700° C und bei höheren Temperaturen wird das Oxyd B von der Kohleoberfläche als CO mit bedeutender Geschwindigkeit abgespalten und wieder durch Sauerstoff neugebildet, so dass die Kohle fortwährend unter Bildung und Zersetzung des Oxyds B zu Kohlenmonoxyd oxydiert wird:

$$\begin{matrix} =C \\ \quad > C{=}O \\ =C \\ \quad > C{=}O \\ =C \\ \quad > C{=}O \\ =C \\ \quad > C{=}O \\ =C \end{matrix} \xrightarrow{+O_2} \begin{matrix} =C{=}O \\ \quad CO \\ =C{=}O \\ \quad CO \\ =C{=}O \\ \quad CO \\ =C{=}O \\ \quad CO \\ =C{=}O \end{matrix} \quad \text{usw.}$$

Bei der Aktivierung der Kohle mit CO_2 kann nach unseren Versuchen (vgl. die Versuche der Tabellen 2a und 2b) das Oxyd C nicht entstehen, so dass ein anderer Verlauf des Prozesses angenommen

werden muss, welcher auch für den Chemismus des Gleichgewichts $C + CO_2 = 2CO$ gelten könnte. Wir vermuten, dass zuerst kohlensaures Salz des Oxyds B entsteht, welches bei etwa 600° C und bei höheren Temperaturen CO mit bedeutender Geschwindigkeit abspaltet, wobei wieder das Oxyd B und dessen kohlensaures Salz neu gebildet werden:

$\equiv C$, $=C\langle O_2 \rangle CO$, $\equiv C$, $=C\langle O_2 \rangle CO$ — Kohlensaures Oxyd B

$=C(O)CO$, $=C(O)$, $=C(O)CO$, $=C(O)$ — Oxyd B

$\xrightarrow{+ CO_2}$

$=C\langle O_2 \rangle CO$, $=C\langle O_2 \rangle CO$, $=C\langle O_2 \rangle CO$, $=C\langle O_2 \rangle CO$ usw. — Kohlensaures Oxyd B

Man sieht aus dieser Skizze, dass nicht nur Kohlenstoffatome als CO abgespalten werden, sondern auch neue „aktive“ Kohlenstoffatome entstehen können.

D. Zusammenfassung.

1. Es wurde ausser den früher von uns an der Kohleoberfläche beobachteten zwei basischen Oxyde (Oxyd A und Oxyd B) ein saures Oxyd (Oxyd C) experimentell festgestellt und die Temperaturstabilitätsgrenzen dafür bestimmt.

2. Es wurde die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegen Alkali und gegen Säure in parallelen Versuchen untersucht und die beiden Eigenschaften im Gebiet der Stabilität des Oxyds C zueinander antibath sich ändernd gefunden.

3. Das Oxyd C kann als Anhydrid einer Carbonsäure formuliert werden und eine solche Annahme gestattet, dieses Oxyd als Zwischenstufe bei der Oxydation der Kohle zu CO_2 sowie auch für das Gleichgewicht $C + CO_2 = 2CO$ bei mässigen Temperaturen zu betrachten.

4. Bei der Verbrennung der Kohle zu CO sowie auch beim Gleichgewicht $C + CO_2 = 2CO$ bei höheren Temperaturen ist das Oxyd B als Zwischenstufe tätig.

5. Die Annahme über die Bildung der Oxyde B und C gestattet, Einblick in den Chemismus der Adsorption, der Oxydation der Kohle und des Aktivierungsprozesses zu erhalten.

Nachtrag.

A. Versuche über den Übergang des Oxyds B in das Oxyd A, an Kohlen von verschiedener Aktivität ausgeführt.

1. Kohle 77a, Aktivierungszeit 18 Std., Luftstrom 2·24 Liter/Std., $T = 850°$.

	Adsorption von etwa 0·03 norm. *HCl*
Ausgangswert	38%
Nach dem Evakuieren bis 0·001 mm Druck	12·5%

2. Kohle 73g, Aktivierungszeit 8 Std., Luftstrom 3·78 Liter/Std., $T = 1000°$.

Ausgangswert	29%
Nach dem Evakuieren	7·3%

3. Kohle 73k, Aktivierungszeit 8 Std., CO_2-Strom 0·438 Liter/Std., $T = 1000°$.

Ausgangswert	13·6%
Nach dem Evakuieren	2·6%
Nachträglich mit *HCl*-Lösung an der Luft 1 Stunde geschüttelt (umgekehrter partieller Übergang des Oxyds A in das Oxyd B nach der erfolgten Adsorption)	8·8%

B. Versuche über den Einfluss des Druckes auf die gleichzeitig an der Kohleoberfläche vorhandenen Oxyde B und C, d. h. mit der Kohle angestellt, welche Alkali und Säure adsorbiert.

	Adsorption von 0·03 norm. *HCl*
Ausgangswert	34%
Nach der Erwärmung an der Luft auf 350°	22·5%
Nach dem darauffolgenden Evakuieren bis 0·001 mm Druck	14·0%
Nach der Erwärmung auf 550°	20·5%
Nach dem darauffolgenden Evakuieren	12·6%

Es wird daher durch die Druckänderungen aus den gleichzeitig an der Kohleoberfläche vorhandenen Oxyden B und C nur das erste, nicht aber das Oxyd C beeinflusst (vgl. Tabelle 3).

Moskau, Laborat. f. anorg. Chemie d. Chemisch-technolog. Hochschule.

Mai 1930.

Grenzpotential und Reaktionen an Oberflächen.

I. Die Reduktion von Permanganat durch Kohle.

Von

Albert Wassermann.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 30.)

Verdünnte Kaliumpermanganatlösung kann durch Kohlepulver bei Zimmertemperatur reduziert werden. In dieser Notiz wird der Mechanismus der Reaktion näher untersucht.

1. Die folgende Zusammenstellung kennzeichnet die verwendeten Kohlenpräparate[1]) durch den „Zeitwert der Permanganatreaktion“[2]), d. h. durch die Zeit in Minuten, die notwendig ist, um durch 200 mg Kohlenpulver[3]) in 35 cm³ einer 0·014 mol. Kaliumpermanganatlösung eine 25%ige Reduktion zu erzielen.

Tabelle 1. Zeitwerte der Permanganatreaktion für verschiedene Kohlenpräparate.

	p_H 7—11·5 (KOH)	p_H 1·5—1·6 (H_2SO_4)
Normale Zuckerkohle I	>500	150
Normale Zuckerkohle II	>500	120
Zuckerkohle I mit eingebettetem Eisen	>500	120
Stickstoffhaltige Zuckerkohle mit eingebettetem Eisen	>500	150
Normale Zuckerkohle I bei Gegenwart von 500 mg Ferrichlorid[4])	>500	180
Aktivierte Zuckerkohle	>500	30
Carbonatzuckerkohle I (in offenem Tiegel geglüht)	10	1
Carbonatzuckerkohle II (in bedecktem Tiegel geglüht)	140	15
Tierkohle (Merck)	<3	~ 1
Mit KCN geschüttelte Tierkohle	<3	—
Mit Ammonsulfid geschüttelte Tierkohle	<3	—

[1]) Nähere Angaben im Versuchsteil. [2]) Vgl. dazu die Arbeit von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Geschwindigkeit der Oxydation von Zuckern durch Permanganat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1441. 1925). [3]) Die Zeitwerte nehmen mit steigender Kohlenmenge ab. [4]) Auch durch Ferrisulfat konnte keine messbare Änderung des Zeitwertes bewirkt werden.

O. Warburg und W. Brefeld[1]) konnten zeigen, dass Kohle durch Zusatz von Eisen und Stickstoff oxydationskatalytische Eigenschaften erhält. Auch für die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung an Kohlenoberflächen spielt eingebettetes[2]) und adsorbiertes[3]) Eisen eine wichtige Rolle[4]).

Im Gegensatz dazu zeigen die mitgeteilten Zahlen, dass Eisen mit oder ohne Stickstoff nicht imstande ist die Wirksamkeit der Kohlen gegenüber Permanganat wesentlich zu erhöhen. Auch konnte an der stark wirksamen Tierkohle keine Vergiftung durch Cyanid oder Sulfid festgestellt werden. Dagegen verursacht eine unspezifische Veränderung der Oberfläche[5]) der Zuckerkohle (Zusatz von Carbonat vor dem Verkohlen des Zuckers, oder Aktivierung durch Erhitzen) eine beträchtliche Steigerung der Wirksamkeit. Wir nehmen deshalb an, dass sich die Permanganatreduktion durch Kohle ohne Vermittlung eines Schwermetalls (Eisen) abspielt.

2. Bei der Zersetzung des Permanganats entsteht auch in saurer Lösung Braunstein[6]), der bei $p_H < 7$ direkt zur Wägung gebracht werden kann. Entsprechend dem Übergang $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$ freiwerdender Sauerstoff wird nur zum Teil zur Oxydation der Kohle (Bildung von CO_2) verbraucht. Ein Teil erscheint als Sauerstoffgas und wurde volumetrisch bestimmt. Das Verhältnis $CO_2:O_2$ liegt zwischen 1·5:1 und 2:1 je nach den Versuchsbedingungen[7]) und dem verwendeten Kohlenpräparat. Die Bildung von Kohlenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Pro Molekül reduziertem Kaliumpermanganat entsteht ein Molekül KOH. Bei $p_H > 7$ wird die Lauge ganz

---

[1]) O. Warburg und W. Brefeld, Bioch. Z. **145**, 460. 1924. Vgl. auch O. Warburg, Bioch. Z. **119**, 134. 1921. **136**, 266. 1921. O. Warburg und E. Negelein, Z. Elektrochem. **35**, 928. 1929. Ferner E. K. Rideal und W. M. Wright, J. chem. Soc. London **1925**, 1347. **1926**, 1813, 3182. **1927**, 2323. [2]) J. B. First und F. S. Watson, Trans. Farad. Soc. **19**, 601. 1923/24. [3]) R. Kuhn und A. Wassermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1550. 1928. [4]) Über die Reduktion von Permanganat durch Salzsäure bei Gegenwart von Eisen vgl. z. B. W. Manchot und F. Oberhauser (Z. anorg. Ch. **138**, 189. 1924). [5]) Über die Bedeutung der amorphen bzw. graphitischen Beschaffenheit des Kohlenstoffs für seine Adsorptionskraft siehe eine Arbeit von O. Ruff und P. Mautner (Kollch. Beih. **26**, 312. 1928). Dort auch weitere Literatur. [6]) Die von G. Rapin (C. r. **189**, 699. 1929) beschriebene Zersetzung von Permanganat durch Braunstein spielt unter den Bedingungen unserer Versuche keine Rolle. [7]) Wie verschieden $KMnO_4$ in saurer und in alkalischer Lösung oxydieren kann, ergibt sich z. B. aus einer Arbeit von W. H. Hatscher und C. R. West (Trans. Roy. Soc. Canada (3) **21**, Sect. III, 269. 1927.

oder zum Teil durch den gleichzeitig entstehenden Braunstein gebunden.

3. In den nachfolgenden Fig. 1 und 2 erkennt man, dass an aktivierter Zuckerkohle und an Tierkohle die Reduktion des Permanganats um so rascher erfolgt, je grösser die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist[1]).

Andererseits ist der Reaktionsverlauf bei konstantem p_H unabhängig vom Säureanion. In Fig. 3 zersetzt sich $KMnO_4$ an Kohle bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure bzw. Benzolsulfosäure. Die beiden Säuren wurden unter den Bedingungen des Versuchs nicht messbar adsorbiert.

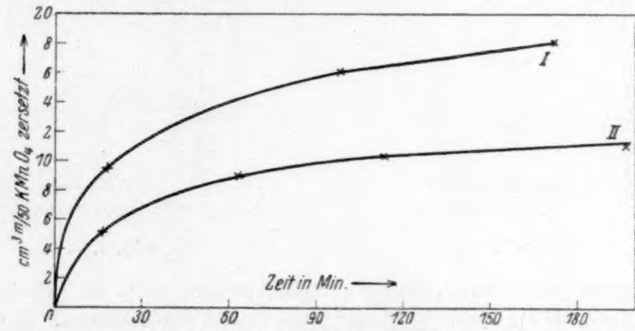


Fig. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an aktivierter Zuckerkohle in Salzsäure. 200 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. *II* p_H (Anfang) = 2·0, p_H (Ende) = 2·3. *I* p_H (Anfang) = 1·8, p_H (Ende) = 2·3.

Um nun zu untersuchen, ob die verschiedene Reduktionsgeschwindigkeit durch die Verhältnisse an der Grenzschicht Kohle—Lösung verursacht wird[2]), vergleichen wir in Fig. 4 die Zersetzungsgeschwindigkeit in salzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Phosphorsäure—Kaliumphosphat.

Während im Versuch I 0·024 Millimol Salzsäure adsorbiert war, konnten wir in den Ansätzen II und III keine messbare Adsorption der Phosphorsäure feststellen. Dem entspricht eine grössere Zersetzungsgeschwindigkeit in I. Das p_H der Lösung spielt hingegen für die Reaktionsdauer keine Rolle. Dem Ansatz II entspricht

[1]) Die folgenden p_H-Angaben beziehen sich durchweg auf die kohlenfreien Filtrate. Vgl. dazu G. Wiegner, Koll. Z. **51**, 49. 1930. [2]) Siehe in diesem Zusammenhang die Arbeit von O. Meyerhof und H. Weber, Beiträge zu den Oxydationsvorgängen am Kohlenmodell (Bioch. Z. **135**, 558. 1923).

eine gleichgrosse bzw. höhere Wasserstoffionenkonzentration als dem Versuch I, trotzdem ist in II die Zersetzungsgeschwindigkeit kleiner.

4. Der Ladungszustand von Kohlensuspensionen wurde von verschiedenen Autoren untersucht[1]). Beurteilen wir die Aufladung der Kohle nach ihrem elektroosmotischen Verhalten[2]), so ergibt sich,

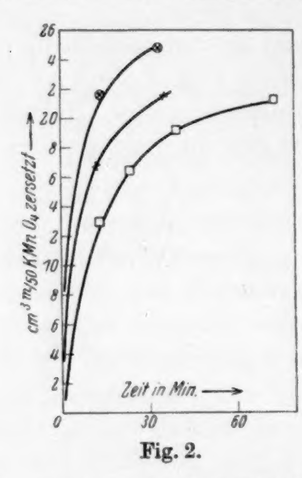


Fig. 2.

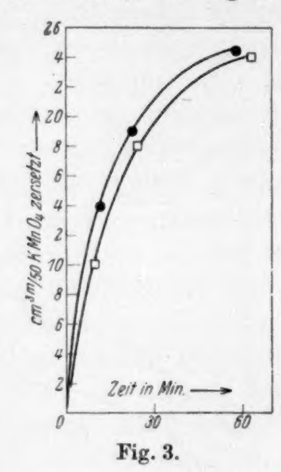


Fig. 3.

Fig. 2. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Tierkohle in Phosphatpuffern. 50 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. ⊗ p_H (Anfang) = 1·7 durch H_3PO_4 0·04 mol, p_H (Ende) = 2·3 durch H_3PO_4, KH_2PO_4 im Verhältnis 1:1 je 0·02 mol. X p_H (Anfang) = 2·3 durch H_3PO_4, KH_2PO_4 im Verhältnis 1:1 je 0·033 mol., p_H (Ende) = 2·7 durch H_3PO_4, KH_2PO_4 im Verhältnis 1:3, Gehalt an H_3PO_4 0·016 Mol/Liter. □ p_H = 8 durch Na_2HPO_4 0·02 mol.

Fig. 3. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Carbonatzuckerkohle II in schwefelsaurer und benzolsulfosaurer Lösung. 248 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. p_H (Anfang) = 1·5. ● enthält 0·00100 Mol Benzolsulfosäure. □ enthält 0·00050 Mol Schwefelsäure.

---

[1]) J. Perrin, J. Chim. physique **2**, 601. 1904. **3**, 50. 1905. A. Bethe und T. Toropoff, Z. physikal. Ch. **88**, 686. 1914. **89**, 597. 1915. A. Gyemant, Koll. Z. **28**, 3. 1921. L. Michaelis, Z. Elektrochem. **28**, 453. 1922. K. Umetsu, Bioch. Z. **135**, 442. 1923. J. Ogawa, Bioch. Z. **161**, 275. 1925. W. N. Wright und E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc. **24**, 530. 1928. H. R. Kruyt und G. S. de Kadt, Koll. Z. **47**, 44. 1929. Nach A. Frumkin besteht ferner ein Zusammenhang zwischen dem Potential einer Kohle bzw. ihrem Verhalten bei der Elektrolytadsorption und ihrer Gasbeladung (Koll. Z. **51**, 123. 1930). [2]) Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentialsprungs vgl. z. B. die Arbeiten von N. Thon, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 147. 1930 und G. Ettisch und A. Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 151. 1930. Vgl. auch W. Pauli und E. Valkò, Die Elektrochemie der Kolloide, S. 339ff. Wien 1929. W. Müller, Kollch. Beih. **26**, 257. 1928.

dass Kohle in alkalischer Lösung allgemein negativ geladen ist. Im neutralen (bzw. saueren) Medium lässt sich aktivierte Zuckerkohle (Tierkohle) positiv aufladen im Gegensatz zu normaler Zuckerkohle, die auch in saurer Lösung ihre negative Ladung beibehält.

Ist unsere Vorstellung richtig, dass für die Geschwindigkeit der $KMnO_4$-Zersetzung nur die Verhältnisse an der Grenzfläche der Kohle massgebend sind, so kann man erwarten, dass die relative Zersetzungsgeschwindigkeit des Permanganats in einer Beziehung zu den elektroosmotischen Eigenschaften der untersuchten Kohle stehen wird.

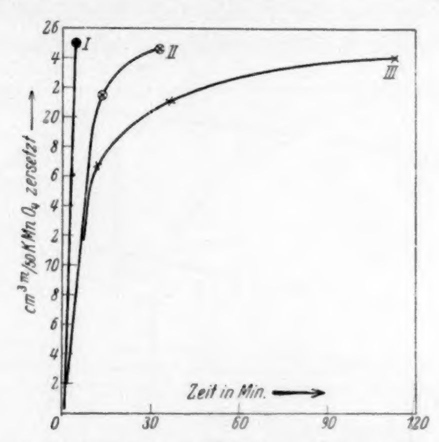


Fig. 4. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Tierkohle in salzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Phosphatpuffern. 50 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. *I* p_H (Anfang) = 1·7, p_H (Ende) = 2·7 durch Salzsäure. *II* p_H (Anfang) = 1·7, p_H (Ende) = 2·3 durch H_3PO_4, KH_2PO_4 wie unter Fig. 2. *III* p_H (Anfang) = 2·3, p_H (Ende) = 2·7 durch H_3PO_4, KH_2PO_4 wie unter Fig. 2.

In Fig. 5 ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Permanganats an normaler und aktivierter Zuckerkohle in saurer und alkalischer Lösung dargestellt.

In alkalischer Lösung [beide Kohlen negativ geladen[1])] stimmt auch die Zersetzungsgeschwindigkeit nahe überein. In saurer Lösung dagegen vollzieht sich die Reduktion des Permanganats an der positiv geladenen aktivierten Zuckerkohle[1]) wesentlich rascher als an der normalen Kohle, die ihre negative Ladung behalten hat.

5. Die Geschwindigkeit von Reaktionen, die sich an der Grenze zweier Phasen abspielen, kann durch die Diffusionsgeschwindigkeit

[1]) Siehe J. Ogawa und H. R. Kruyt und G. S. de Kadt, loc. cit.

der reagierenden Stoffe zur Phasengrenze bestimmt werden[1]). Auch in unserem Fall könnte die Diffusion des MnO_4^--Ions zur Kohlenoberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend sein. Die beobachtete starke Abhängigkeit von der Schüttelgeschwindigkeit (Fig. 6) scheint diese Annahme zu bestätigen.

Ist die Oberfläche der Kohle positiv geladen, so wird die Diffusion des negativen MnO_4^--Ions aus elektrostatischen Gründen rascher erfolgen können, eine Vorstellung, die mit den mitgeteilten Versuchen in Übereinstimmung ist[2]).

Steigende Beladung der Kohle mit Hydroxylionen sollte nun eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, weil jetzt

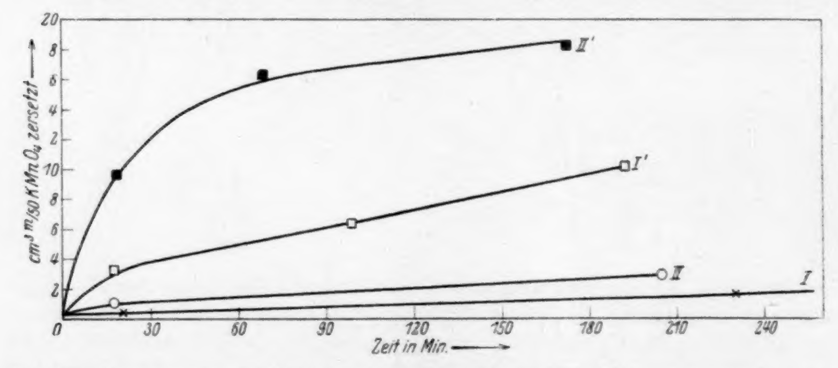


Fig. 5. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an normaler und aktivierter Zuckerkohle in saurer und alkalischer Lösung. 200 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. *I* normale Zuckerkohle II, $p_H = 12{\cdot}2$ durch $NaOH$. *II* aktivierte Zuckerkohle, $p_H = 12{\cdot}2$ durch $NaOH$. *I'* normale Zuckerkohle II, p_H (Anfang) = 2·0, p_H(Ende) = 2·1 durch HCl. *II'* aktivierte Zuckerkohle, p_H (Anfang) = 1·8, p_H (Ende) = 2·0 durch HCl.

---

[1]) Vgl. A. A. Noyes und W. R. Whitney, Z. physikal. Ch. **23**, 689. 1897. W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 3. Aufl., S. 539. Z. physikal. Ch. **47**, 52. 1904. E. Brunner, Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904. G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901. A. de Gregorio Rocasolano, Trabajos d. Labor. Investig. Bioquim. **1**, 112. 1920/21. H. Freundlich, Z. physikal. Ch. **112**, 459. 1907. Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 187ff. Ferner z. B. K. Jablczyski, W. Wieckowski und A. Klein, Z. anorg. Ch. **143**, 343. 1927. L. S. Kassel und N. K. Schaffer, J. Am. chem. Soc. **51**, 965. 1929. G.-M. Schwab und H. Knoell, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 38. 1930. [2]) In diesem Zusammenhang ist allgemein der Einfluss von Neutralsalzen auf das elektrokinetische Potential von Interesse. Vgl. die Versuche von H. Freundlich und P. Rona, Ber. Berl. Akad. **20**, 397. 1920. H. Freundlich und H. P. Zeh, Z. physikal. Ch. **114**, 65. 1925. H. Freundlich und G. Ettisch, Z. physikal. Ch. **116**, 401. 1925.

die Diffusion der Permanganationen zur negativ aufgeladenen Oberfläche erschwert wäre.

Wir haben zunächst 50 mg Tierkohle mit 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung geschüttelt und wechselnde Mengen Natronlauge zugesetzt[1]).

Konzentration des Reaktionsgemisches an *NaOH* in Mol/Liter	Prozent $KMnO_4$ nach 35 Minuten zersetzt
0·029	63·6
0·285	63·6

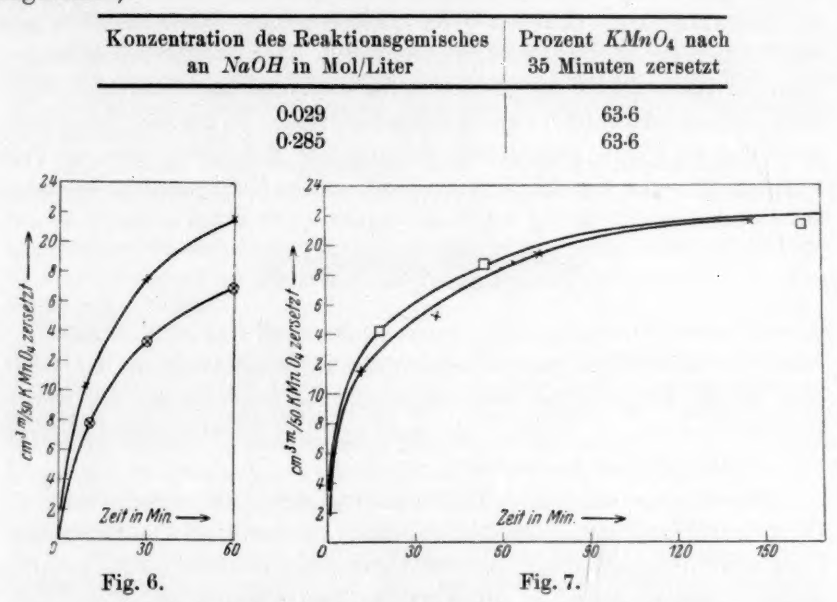


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. Die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Kohle von der Schüttelgeschwindigkeit. 50 mg Tierkohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. Tourenzahl des Schüttelexzenters: χ = 200 Touren/Minute, ⊗ = 50 Touren/Minute.

Fig. 7. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Tierkohle in Natronlauge und Calciumhydroxyd (16° C). 50 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. χ p_H (Anfang) = 12·2 (Natronlauge). □ p_H (Anfang) = 12·2 (Kalkwasser).

Es besteht also entgegen der Erwartung kein messbarer Einfluss der Alkalikonzentration auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. In Fig. 7 wird weiter die Reduktion des $KMnO_4$ bei Gegenwart äquivalenter Mengen Natronlauge und Kalkwasser dargestellt.

Auch hier fallen die Zeit-Umsatzkurven nahe zusammen, obwohl in dem Versuch mit Kalkwasser wegen der besseren Adsorbierbarkeit

[1]) Die Adsorptionsisotherme von Natronlauge an Tierkohle siehe bei O. MEYERHOF und H. WEBER, loc. cit., S. 566.

des *Ca*-Ions im Vergleich zum Natriumion mehr Hydroxylionen in der Nähe der Grenzfläche Kohle—Lösung sitzen[1]).

Nun hat sich aber, vor allem durch die Versuche von E. J. Miller[2]), herausgestellt, dass reine Kohle zur Adsorption von Hydroxylionen praktisch nicht befähigt ist. Um den Befund von L. Michaelis und P. Rona[3]) zu erklären, dass Tierkohle H^+- und OH^--Ionen annähernd gleichgut adsorbiert, liegt es nahe anzunehmen, dass der Aschegehalt der Tierkohle für die Adsorption der Hydroxylionen entscheidend ist[4]) (Austauschadsorption). In diesem Sinne kann man das in Fig. 8 abgebildete Schema zur Erklärung unserer Versuche benützen. Nur die dem Aschegehalt der Kohlen entsprechenden



Fig. 8.

Stellen *A* spielen für die Adsorption der Hydroxylionen an Tierkohle eine Rolle, während die Permanganatzersetzung sich an der reinen Kohlenoberfläche *K* abspielt, die nicht befähigt ist wesentliche Mengen von Hydroxylionen zu binden[5]).

Durch eine kinetische Untersuchung des Reaktionsverlaufs an Oberflächen soll an anderen Beispielen versucht werden, den Einfluss des Grenzpotentials auf die Reaktionsgeschwindigkeit genauer kennenzulernen, als es im vorliegenden Fall möglich ist.

Versuchsteil.

Die Kohlenpräparate.

Sämtliche untersuchten Kohlenpulver wurden mit Leitfähigkeitswasser solange gewaschen, bis im Waschwasser analytische Proben auf Elektrolyte (Fe^{+++}, Cl^-, $SO_4^{=}$) negativ ausfielen. Dann wurde bei 100° C zur Gewichtskonstanz getrocknet, durch ein feines Silbersieb gesiebt und in einer Achatschale ½ Stunde pulverisiert.

---

[1]) Vgl. O. Meyerhof und H. Weber, loc. cit., S. 566 und den Versuchsteil S. 239. [2]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Am. chem. Soc. **44**, 1866. 1922. **45**, 1106. 1923. E. J. Miller, J. Am. chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925. J. physical Chem. **30**, 1031, 1062. 1926. **31**, 1197. 1927. Coll. Symp. Mon. **5**, 55. 1928. Weitere Literatur siehe z. B. bei J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. **46**, 549. 1927, sowie bei O. Ruff und P. Mautner, loc. cit. und A. Frumkin, loc. cit. [3]) L. Michaelis und P. Rona, Bioch. Z. **97**, 85. 1919. [4]) Vgl. J. Ogawa, loc. cit., S. 282. [5]) Eine sehr geringe Menge von *OH*-Ionen wird auch an den Stellen *K* sitzen (elektroosmotisches Verhalten reiner Zuckerkohle). Jedoch kann diese Menge ausserordentlich klein sein. Der Indifferenzpunkt der Wasserbewegung durch ein Tierkohlenfilter liegt ja nach K. Umetsu (loc. cit.) bei $p_H = 3$.

„Normale Zuckerkohle I“ ist „Zuckerkohle Kahlbaum“, auf die beschriebene Weise gereinigt. Asche = 0·3%.

Zur Darstellung[1]) der „normalen Zuckerkohle II“ wurde 120 g Rohrzucker[2]) in kleinen Portionen verascht. Nachdem die Entwicklung der Dämpfe aufgehört hatte, wurde noch 30 Minuten auf gelinde Rotglut erwärmt (bedeckter Tiegel). Nach dem Erkalten wurde mit 250 cm³ 16%iger HCl 2 Stunden bei 100° C digeriert und wie oben gereinigt. Ausbeute 14 g. Asche = 0·9%.

„Aktivierte Zuckerkohle“ wurde aus „normaler Zuckerkohle II“ durch Erhitzen erhalten unter Beachtung der von J. Ogawa[3]) gegebenen Vorschrift. Aus 4 g normaler Zuckerkohle erhielten wir durch 14stündiges Glühen in heller Rotglut 2·8 g aktivierte Kohle.

„Zuckerkohle I mit eingebettetem Eisen“ wurde wie folgt dargestellt: 5 g „normale Zuckerkohle I“ wurden mit einer $FeCl_3$-Lösung (1 mg Fe pro 1 cm³ Wasser) zu einem dicken Brei vermengt, am Wasserbad zur Trockene eingedampft und 1 Stunde bei bedecktem Tiegel zur Rotglut erhitzt. Dann wurde mit 100 cm³ $^1/_1$ norm. Salzsäure am Wasserbad $^1/_2$ Stunde digeriert und wie oben gereinigt. Ausbeute 4 g Kohle.

Dass die Kohle noch Eisen enthält, ergibt sich aus ihrer katalatischen Wirksamkeit. Je 50 mg der eisenhaltigen und einer gleichartig behandelten, aber eisenfreien Kohle wurden mit 10 cm³ $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 und 5 cm³ H_2O_2 (entsprechend 24 cm³ Sauerstoff von 0° C und 760 mm) bei 20° C geschüttelt[4]). Die eisenfreie Kohle hatte nach 120 Minuten keine messbare Menge H_2O_2 zersetzt, während die Fe-haltige Kohle nach 90 Minuten 3·5 cm³ Sauerstoff (0° C, 760 mm) entwickelt hatte.

Die Bereitung der „stickstoffhaltigen Zuckerkohle mit eingebettetem Eisen“ erfolgte durch Veraschen eines Gemisches, bestehend aus 60 g Rohrzucker, 3 g Harnstoff und 30 cm³ einer Ferrichloridlösung (1 mg Fe pro 1 cm³ Wasser). Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei „normaler Zuckerkohle II“ beschrieben. Ausbeute 10 g Kohle, Asche = 1·1%.

Auch hier konnte der Eisengehalt der Kohle durch die H_2O_2-Zersetzung dargetan werden. 50 mg Kohle entwickelten unter den angegebenen Bedingungen 4·4 cm³ Sauerstoff von 0° C und 760 mm, während die zur Kontrolle dargestellte eisenfreie Kohle völlig unwirksam war.

„Carbonat-Zuckerkohle I“ wurde durch Veraschen eines Sirups erhalten, der aus 60 g Rohrzucker, 9 g Kaliumcarbonat[5]) und 30 cm³ Wasser bestand. Nach dem Aufhören der Dampfentwicklung wurde noch 30 Minuten bei offenem Tiegel zur hellen Rotglut erhitzt, mit 200 cm³ 16%igem HCl 2 Stunden am Wasserbad digeriert und wie oben gereinigt. Ausbeute 2 g Kohle.

„Carbonat-Zuckerkohle II“ wurde genau so dargestellt, nur glühten wir statt im offenen im bedeckten Tiegel. Ausbeute 7·5 g Kohle. Asche = 0·3%.

---

[1]) Vgl. dazu z. B. O. Warburg und W. Brefeld, loc. cit. [2]) Hier und im folgenden wurde „Saccharose puriss. Merck“ verwendet, die überdies einmal aus Leitfähigkeitswasser mit reinem Alkohol umgefällt wurde. Das Veraschen erfolgte immer in einem Quarztiegel. [3]) J. Ogawa, loc. cit. [4]) In der von R. Kuhn und A. Wassermann (loc. cit.) beschriebenen Anordnung. [5]) Kaliumcarbonat „Kahlbaum“ mit Garantieschein.

Die Tierkohle war „Carbo medicinalis Merck", der Aschegehalt betrug 3%. Im Hemmungsversuch mit Cyanid und Sulfid wurde 1 g Tierkohle mit 50 cm³ $^1/_{10}$ mol. KCN-Lösung bzw. 5% iger Ammonsulfidlösung 30 Minuten geschüttelt, abfiltriert, gewaschen und bei 100° C getrocknet.

Versuchsmethodik.

Die Bestimmung sämtlicher Zeit-Umsatzkurven (auch der angegebenen Zeitwerte) erfolgt im Schüttelthermostaten, soweit nichts anderes vermerkt bei 20·0 ± 0·1° C. Das Kohlenpulver wurde in ausgedämpfte Jenaer Gläser (mit eingeschliffenen Glasstopfen) eingewogen, und nachdem die zur Untersuchung bestimmte Suspension

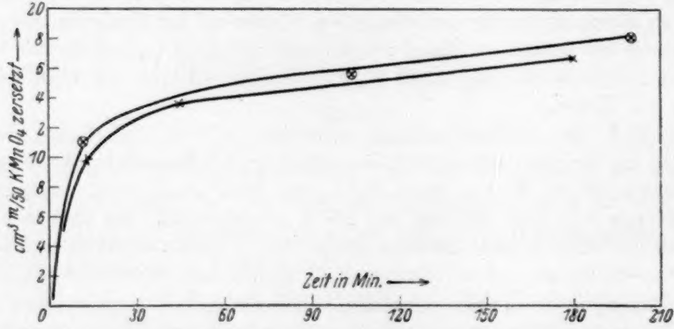


Fig. 9. Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats an Tierkohle in alkalischer Lösung. 50 mg Kohle in 35 cm³ 0·014 mol. $KMnO_4$-Lösung. p_H (Anfang) = 12·2 durch Natronlauge. Die Punkte $\times$ wurden 8 Tage nach den Punkten $\otimes$ bestimmt.

die Thermostatentemperatur angenommen hatte, wurde das gleichfalls temperierte Permanganat immer aus derselben Pipette zugefügt. Die Gläser waren an einer Horizontalwelle befestigt, deren Rotation durch einen Exzenter bewirkt wurde.

Die Umdrehungszahl des Exzenters lag für die beschriebenen Versuche zwischen 150 und 250 Touren pro Minute und konnte in Parallelversuchen während der Dauer 1 Stunde auf ± 5 Touren/Minute konstant gehalten werden[1]. Es wurde durch rasches Zentrifugieren gestoppt und das noch vorhandene Permanganat in einem gemessenen Teil des Zentrifugats jodometrisch bestimmt. Die Zeitdauer vom Moment der Entnahme aus dem Thermostaten bis zum Einpipettieren in die KJ-Lösung war nie grösser als 2 Minuten. In dieser Zeit änderte

[1]) Der Antrieb erfolgte durch einen 220-Volt-Gleichstrommotor.

sich die Temperatur des Reaktionsgemisches höchstens um 0·2° C. Die Reproduzierbarkeit der Versuche ergibt sich aus Fig. 9.

Alle Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser hergestellt, auch die verwendeten Alkalien waren CO_2-frei[1]). Das Kaliumpermanganat, die Phosphate usw. waren reinste Präparate von Merck.

Der Mechanismus der Zersetzung des Kaliumpermanganates an Kohle.

a) In saurer Lösung.

Bei der Reduktion der $KMnO_4$-Lösung entsteht Kalilauge. Nach Beendigung der Reaktion wurde das farblose Zentrifugat unter Durchleiten von CO_2-freiem Stickstoff unter Rückfluss gekocht, um entstandene Kohlensäure vollständig zu entfernen. Dann wurde die noch vorhandene Säure mit Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. In allen folgenden Versuchen enthielten 35 cm³ des Reaktionsgemisches zu Beginn der Reaktion 0·00050 Mol $KMnO_4$.

Tabelle 2. Bestimmung der Kalilauge bei der Reduktion des Kaliumpermanganats in saurer Lösung.

Verwendete Kohle	Einwaage Kohle in mg pro 35 cm³ Lösung	Verwendete Säure	Mol Säure pro 35 cm³ Lösung vor der Reduktion	Mol Säure pro 35 cm³ Lösung nach der Reduktion	Mol Säure verschwunden
Tierkohle	58	HCl	0·00100	0·00038	0·00062
„	60	H_2SO_4	0·00100	0·00043	0·00057
„	58	H_2SO_4 + Ameisensäure	0·01038	0·00938	0·00100
Carbonatzuckerkohle II	212	HCl	0·00100	0·00045	0·00055
Carbonatzuckerkohle II	201	H_2SO_4	0·00100	0·00051	0·00049

In den Versuchen mit Tierkohle ist die Menge der scheinbar verbrauchten Säure (letzte Spalte) durchweg grösser als die entsprechende Menge reduzierten Kaliumpermanganats. Nun sind aber die Zahlen in der vorletzten Spalte sicher zu klein, da in keinem Fall die Adsorption der noch vorhandenen Säure an der Kohle berück-

[1]) Über Darstellung, Aufbewahrung und Titerstellung der verwendeten Natronlauge vgl. Z. physikal. Ch. (A) **146**, 437. 1930. Die Titer aller hier verwendeten Säuren wurden wie angegeben gegen Natronlauge im Stickstoffstrom bestimmt.

sichtigt wurde[1]). Im Versuch mit Ameisensäure zeigt sich das besonders deutlich, denn diese Säure wird verhältnismässig stark adsorbiert[2]). Benutzen wir an Stelle der Tierkohle die schlechter adsorbierende Carbonatzuckerkohle, so ist nun die Übereinstimmung besser, zwischen verbrauchtem Permanganat und entstandener Lauge.

Die in den oben mitgeteilten Versuchen angeführten Werte für p_H (Anfang) wurden berechnet aus der Menge der zugefügten Säure bzw. Lauge, wobei ebenfalls die Adsorption an die Kohle nicht in Rechnung gesetzt wurde. Die Genauigkeit dürfte deshalb nicht grösser sein als $\pm 0{\cdot}1$ im p_H. Unter Benutzung des DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetzes für den Aktivitätskoeffizienten (Vernachlässigung der Volumparameter der Ionen) ergeben sich maximale Unterschiede von 0·05 zwischen p_H und p_{aH}. Die Zahlen für p_H (Ende) wurden experimentell (colorimetrisch) ermittelt und stimmen auf 0·1 bis 0·2 Einheiten mit den Werten überein, die unter Benutzung der Tabelle 2 bzw. Tabelle 6 erwartet werden können.

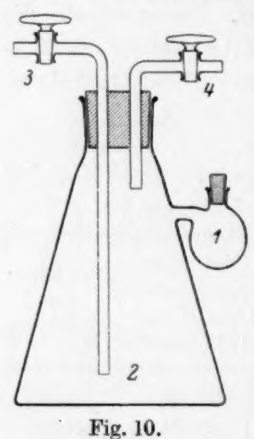


Fig. 10.

Zur Bestimmung der Kohlensäure, die bei der Oxydation der Kohle entstand, diente das in Fig. 10 abgebildete Gefäss.

In *1* wurde die Kohle eingewogen, in *2* befand sich bei allen in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchen 0·0010 Mol $KMnO_4$ und 0·0020 Mol H_2SO_4 gelöst in 70 cm³ Wasser. Zunächst wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt und dann die Hähne *3* und *4* geschlossen. Nun wurde durch Neigen des Gefässes die Kohle aus *1* in *2* gespült und so lange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die Lösung entfärbt war. Dann wurde bei *4* an einen Rückflusskühler und an eine leere Gaswaschflasche angeschlossen[3]) und an zwei Waschflaschen mit eingestellter Barytlauge und eine Waschflasche mit Na-acetathaltiger 0·5%iger Palladiumchlorürlösung[4]). Erst wurde Stickstoff bei ge-

[1]) In salzsaurer Lösung hat sich durch Leerversuche, in denen die Adsorption der Säure an die Tierkohle in Rechnung gesetzt wurde, Übereinstimmung zwischen verbrauchtem Permanganat und verschwundener Säure ergeben. [2]) Obwohl Ameisensäure in saurer Lösung gegen $KMnO_4$ beständig ist, wäre es doch denkbar, dass an Kohle eine geringe Oxydation erfolgt. [3]) Auch aus diesen Gefässen war die Luftkohlensäure entfernt worden. [4]) O. BRUNCK, Z. angew. Ch. **25**, 2479. 1912. Vgl. auch z. B. E. HEYMANN, K. SALOMON und R. KIEFFER, Z. anorg. Ch. **187**, 97. 1930, und zwar S. 108. Eine Waschflasche mit derselben

wöhnlicher Temperatur durch den Apparat geleitet (2 bis 3 Blasen pro Sekunde), und schliesslich wurde noch 35 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung des Versuchs wurde das noch vorhandene Barytwasser mit Salzsäure und Phenolphthalein im Stickstoffstrom titriert. In einem Leerversuch wurde festgestellt, dass Braunstein (siehe Tabelle 5) und Kohle unter den Bedingungen der Versuche (vgl. auch Tabelle 7) keine messbare Menge Kohlensäure entwickeln.

Tabelle 3. Bestimmung der Kohlensäure bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in saurer Lösung.

Verwendete Kohle	Einwaage Kohle in mg pro 70 cm³ Lösung	cm³ $^1/_{10}$ norm. Baryt verbraucht	Mol Baryt verbraucht = Mol CO_2 entstanden
Tierkohle	116	8·4	0·00042
„	98	8·8	0·00044
„	105	8·4	0·00042
Carbonat-zuckerkohle II	283	6·8	0·00034
Carbonat-zuckerkohle II	365	7·2	0·00036

In keinem Versuch konnte das Auftreten von Kohlenoxyd beobachtet werden. Wenn 0·0010 Mol $KMnO_4$ bis zu Braunstein (vgl. weiter unten) reduziert werden, so sollten theoretisch 0·00075 Mol CO_2 gebildet werden. Aus den obigen Zahlen ersieht man jedoch, dass nur etwas mehr als die Hälfte dieser Menge entstanden ist.

Wir haben deshalb in einem O. Warburgschen Respirationsgefäss[1]) geprüft, ob Sauerstoffgas neben Kohlensäure entsteht. Aus den folgenden Messungen ergibt sich, dass dies der Fall ist. Im Hauptraum des Atmungstroges befand sich wie oben 0·0010 Mol $KMnO_4$ und 0·0020 Mol Schwefelsäure in 70 cm³ Wasser. Die Kohle wurde in den seitlichen Ansatz eingewogen, während sich im Einsatz des Gefässes 3 cm³ 30% iger Kalilauge zur Adsorption etwa nicht gelöster Kohlensäure befand. Es wurde mit einer Gasbürette verbunden, und nachdem vollständiger Temperatur- und Druckausgleich eingetreten war, wurde die Kohle eingespült und das Volumen des entstandenen Sauerstoffs abgelesen. In der vorletzten Spalte der folgenden Tabelle 4 wurde die Löslichkeit des Sauerstoffs berücksichtigt, wobei mit der

---

$PdCl_2$-Lösung befand sich vor dem Hahn *3*. Am Ende des Versuchs wurde die Farbe der beiden Lösungen verglichen.

[1]) Siehe z. B. H. A. Krebs, Bioch. Z. **220**, 251. 1930.

Löslichkeit des Gases in reinem Wasser gerechnet wurde. Die Versuche mit Carbonatzuckerkohle wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt (Autoxydation der Kohle).

Tabelle 4. **Bestimmung des Sauerstoffs bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in saurer Lösung.**

Verwendete Kohle	Einwaage Kohle in mg pro 70 cm³ Lösung	*P* in mm	*t* °C	cm³ Sauerstoff entstanden	Mol Sauerstoff entstanden
Tierkohle	107	754	17	4·8	0·00020
„	108	740	18	5·2	0·00021
„	153	750	16	4·4	0·00018
„	273	750	15	4·3	0·00018
Carbonatzuckerkohle I	386	747	16	6·0	0·00024
Carbonatzuckerkohle I	466	748	16	5·3	0·00022

Braunstein im Gemisch mit Kohle kann jodometrisch (nach Bunsen) nicht analysiert werden. Leerversuche zeigten, dass man nur wenige Prozent des zu erwartenden Chlors erhält. Wir haben deshalb den bei der Reduktion des Permanganats entstandenen Braunstein gewichtsanalytisch als $MnO_2 . H_2O$ bestimmt[1]). 70 cm³ einer Lösung, die 0·0010 Mol $KMnO_4$ und 0·0020 Mol Schwefelsäure enthielt, wurde in einem Becherglas mit Tierkohle so lange gerührt, bis Entfärbung eingetreten war, quantitativ in einen Glas-Goochtiegel gespült und zunächst über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur dann bei 100° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus Leerversuchen ergab sich, dass Braunstein auf Kohle unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung ist.

Tabelle 5. **Bestimmung des Braunsteins bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in saurer Lösung.**

Einwaage Kohle in mg pro 70 cm³ Lösung	mg Kohle nach der Reduktion[2]) des $KMnO_4$	mg Kohle + $MnO_2 . H_2O$ gefunden	Mol Braunstein[3]) entstanden
93·2	88·0	184·1	0·00094
99·5	94·3	186·5	0·00090

[1]) Vgl. V. Subrahmanyan, Chem. N. **139**, 262. 1929. J. Meyer u. R. Kanters, Z. anorg. Ch. **185**, 177. 1930. [2]) Die Zahlen dieser Spalte wurden berechnet unter Benutzung der Tabelle 3. [3]) Die Löslichkeit des Braunsteins wurde bei der Berechnung dieser Zahlen nicht berücksichtigt.

b) In alkalischer Lösung.

Die Messungen der Tabelle 6 entsprechen der Tabelle 2. Wie dort enthielten bei allen Versuchen 35 cm³ der Lösung 0·00050 Mol $KMnO_4$. Nach beendigter Reduktion wurde ein gemessener Teil des Filtrats mit titrierter überschüssiger Säure versetzt, die Kohlensäure durch Kochen vertrieben und nunmehr die Säure mit Lauge zurücktitriert.

Tabelle 6. Bestimmung der Kalilauge bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in alkalischer Lösung.

Einwaage Kohle in mg pro 35 cm³ Lösung	Verwendete Lauge	Mol Lauge pro 35 cm³ vor der Reduktion	Mol Lauge pro 35 cm³ nach der Reduktion
57	Kalilauge	—	0·00022
59	„	—	0·00023
57	Natronlauge	0·000602	0·000501

Während in saurer Lösung eine dem verbrauchten Permanganat angenähert äquivalente Menge Lauge entsteht, zeigen die Zahlen der Tabelle 6, dass das in alkalischer Lösung nicht der Fall ist. Der entstandene Braunstein bildet mit dem Alkali schwerlösliche Manganite[1]), so dass sich die Kalilauge der Titration entzieht[2]).

Die folgenden Kohlensäurebestimmungen wurden ähnlich wie die in Tabelle 3 mitgeteilten Versuche ausgeführt. Im Raum *2* (Fig. 10) befand sich 0·0010 Mol $KMnO_4$ und 0·0012 Mol $NaOH$ in 70 cm³ Wasser. Nachdem die Reduktion des Permanganats bei Zimmertemperatur in einer Stickstoffatmosphäre beendigt war, wurde, immer unter Stickstoff, 3 cm³ 20%ige Schwefelsäure in den Ansatz 1 einpipettiert und die Verbindung mit den Absorptionsgefässen hergestellt. Dann wurde die Schwefelsäure eingekippt und zum Schluss 35 Minuten gekocht.

Tabelle 7. Bestimmung der Kohlensäure bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in alkalischer Lösung.

Einwaage Tierkohle in mg pro 70 cm³ Lösung	cm³ $^1/_{10}$ norm. Baryt verbraucht	Mol Baryt verbraucht = Mol CO_2 entstanden
373	6·3	0·00031
356	6·4	0·00032

[1]) Vgl. dazu z. B. GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. III, 2. [2]) Durch einen Kontrollversuch konnte gezeigt werden, dass auch der Braunstein, der durch Reduktion des Permanganats in saurer Lösung entsteht, bedeutende Mengen Lauge bindet.

Die Messungen der Tabelle 8 entsprechen den Bestimmungen in Tabelle 4. Im Hauptraum des Atmungsgefässes befanden sich 0·0010 Mol $KMnO_4$ und 0·0012 Mol Natronlauge in 70 cm³ Wasser. Vor dem Einspülen der Kohle wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt.

Tabelle 8. **Bestimmung des Sauerstoffs bei der Reduktion des Kaliumpermanganats an Kohle in alkalischer Lösung.**

Einwaage Tierkohle in mg pro 70 cm³ Lösung	P in mm	t °C	cm³ Sauerstoff entstanden	Mol Sauerstoff entstanden
780	750	15	4·9	0·00020
736	750	15	4·9	0·00020
854	749	16	5·1	0·00021

Bilden wir nach den Messungen der Tabellen 3, 4, 7 und 8 die Summe der entstandenen Kohlensäure und des Sauerstoffs $(CO_2 + O_2)$ und vergleichen diese mit dem zu erwartenden Wert, entsprechend dem Übergang $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$, so ergibt sich, dass $(CO_2 + O_2)_{\text{gefunden}}$ in saurer Lösung nur etwa 80%, in alkalischer Lösung nur 65% von $(CO_2 + O_2)_{\text{theoretisch}}$ beträgt. Nun wurden in keinem Fall die an der Kohle adsorbierten Gasmengen berücksichtigt. Dann muss aber auch mit der Möglichkeit des Auftretens wasserlöslicher, nicht gasförmiger Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs gerechnet werden[1]).

Adsorptionsversuche.

Die Adsorptionsversuche wurden in Ansätzen ausgeführt, in denen unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle der $KMnO_4$-Lösung Leitfähigkeitswasser zugesetzt wurde. Titriert wurde mit $^1/_{20}$ norm. Lauge oder Säure aus einer in $^1/_{100}$ cm³ geteilten Bürette im Stickstoffstrom mit Phenolphthalein als Indicator. Die Genauigkeit der Titrationen lag zwischen $^1/_2$ und 1%.

Adsorptionsversuch zu Fig. 3. 530 mg Carbonatzuckerkohle II wurden mit 70 cm³ einer 0·0290 mol. Benzolsulfosäure bzw. einer äquivalenten Menge Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde geschüttelt und ein gemessener Teil der Zentrifugate titriert. Die Normalitäten hatten sich nicht geändert.

Adsorptionsversuch zu Fig. 4. 160 mg Tierkohle wurden mit 70 cm³ einer 0·0284 mol. Salzsäure geschüttelt. Nach der Adsorption war die Lösung 0·0277 mol. Ein Parallelversuch mit Phosphorsäure liess keine messbare Adsorption erkennen. Auch als 530 mg Carbonatzuckerkohle II mit 70 cm³ einer 0·0540 mol. Phosphorsäurelösung geschüttelt wurden, konnte keine Adsorption beobachtet werden.

---

[1]) Vgl. z. B. die Arbeit von K. A. Hofmann und W. Freyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 2078. 1920. Ferner W. A. Bone, L. Harton und S. G Ward, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 480. 1930. Dort auch weitere Literatur.

Ausser mit Phenolphthalein (bei H_3PO_4 unscharfer Umschlagspunkt) wurden auch Kontrolltitrationen mit Methylorange ausgeführt.

Adsorption von Kalkwasser und Natronlauge an Tierkohle. 398 mg Tierkohle wurden mit 35 cm³ einer 0·0407 norm. Calciumhydroxydlösung bzw. Natronlauge geschüttelt. Nach der Adsorption war das Filtrat im Versuch mit Kalkwasser 0·0325 norm., im Versuch mit Natriumhydroxyd 0·0361 norm.

Zusammenfassung.

Es wird die Einwirkung verschiedener Kohlepräparate auf Kaliumpermanganatlösung vergleichend untersucht.

Unter der Annahme, dass die Diffusion der MnO_4^--Ionen zur Phasengrenze für die Reduktionsgeschwindigkeit des $KMnO_4$ massgebend ist, sollte die Wandbeladung der Kohle für die relative Zersetzungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen.

Mit dieser Vorstellung steht im sauren Gebiet zunächst die p_H-Abhängigkeit der Zeit-Umsatzkurven in Übereinstimmung.

Ferner wird Kaliumpermanganat durch normale und aktivierte Zuckerkohle in alkalischer Lösung (beide Kohlen negativ geladen) annähernd gleich rasch reduziert. In saurer Lösung dagegen ist die positiv geladene aktivierte Kohle wesentlich wirksamer als die negative, normale Zuckerkohle.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsdauer von der Konzentration des verwendeten Alkalis scheint damit zusammenzuhängen, dass Kohle OH^--Ionen nur in sehr geringer Menge zu adsorbieren vermag.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für Gewährung eines Stipendiums. Herr Prof. Dr. Wolfgang Pauli hat mir in seinem Laboratorium einen Arbeitsplatz gütigst überlassen und mir durch verschiedene Ratschläge geholfen, wofür ich ebenfalls meinen aufrichtigen Dank ausspreche. Auch Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn bin ich für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

Wien, Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität.

Diatomaceous Earth, von Robert Calvert. 251 Seiten. The Chemical Catalog Company, Inc. Preis geb. $ 5.—.

Die ausserordentlich verdienstvolle Reihe der von der „American Society" herausgegebenen Monographien ist durch dieses Werk erweitert worden, das die Geschichte und technische Verwertung der Diatomeen-Erde, die pflanzlichen Ursprungs ist, aber wegen der fälschlichen Annahme einer tierischen Herkunft Infusorien-Erde genannt wurde, und die wir in Deutschland, wo die ganze Industrie ihren Ausgang genommen hat, als Kieselgur zu bezeichnen pflegen, in sehr übersichtlicher Weise darstellt.

Dass in einem solchen Werk, das rein technische Zwecke verfolgt, theoretische Betrachtungsweisen etwas in den Hintergrund treten, ist nicht zu verwundern. Dafür ist die Darstellung der technischen Verwendung der Diatomeen-Erde lückenlos und durch zahlreiche, sehr schöne Figuren, wertvolle Tabellen und Diagramme unterstützt, so dass das Buch durchaus den Kreisen, die sich mit Diatomeen-Erde zu befassen haben, empfohlen werden kann. *Liebknecht.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von K. v. Auwers

„Über Atomrefraktionen des Stickstoffs"

Z. physikal. Ch. (A) **147**, 436. 1930 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 439, Zeile 16 von oben: statt $:::\underset{R}{O}-\underset{R'}{C}=N-H$ lies $:::O-\underset{R}{C}=\underset{R'}{N}-H$.

In der Abhandlung von K. v. Auwers und W. Susemihl

„Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. III„

Z. physikal. Ch. (A) **148**, 125. 1930 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 130, Nr. 12: statt + 57 lies **+ 59**.
„ S. 134, Nr. 4: statt 1·494 lies **1·499**.
„ S. 140, Zeile 12 von oben: statt — 4 lies **+ 4**.
„ S. 142, Nr. 7 und 8: statt Aminodimethylamin lies **Aminodimethylanilin**.
„ S. 142, Nr. 13: statt 44·87 lies **48·87**.
„ S. 147, Zeile 2 von oben: statt Heterocylen lies **Heterocyclene**.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.